



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



B 3 850 017

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Received

Oct

Accessions No. 37538

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

PARIS

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 24, rue du Bouloi (Cl.).

PARIS

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES
PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. P. ADAM, G. DE BECHI, PH. DE CLERMONT, P.-T. CLÈVE,
FAUCONNIER, FERNBACH, CH. FRIEDEL, E. GRIMAUZ, W. GCHSNER DE CONINCK
ROCQUES, G. SALET, SCHÜTZENBERGER, TH. SCHNEIDER,
C. VINCENT, ED. WILLM.

COLLABORATEURS :

MM. A. BIGOT, L. BOURGEOIS, P. CHAUTARD, CH. CLOEZ, E. EHLMANN,
J. MEUNIER, F. REVERDIN, J. SANSON.

Secrétaire de la Rédaction : M. HANRIOT.

ANNÉE 1887

1^{er} SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XLVII.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

1887

QD1
56
Ser. 2
v. 47
Chem
Lib 1011

SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN

MM. P. ADAM.....	P. A.	MM. CH. FRIEDEL.....	CH. F.
G. DE BECHI.....	G. DE B.	E. GRIMAU.....	E. GR.
A. BIGOT.....	A. B.	J. MEUNIER.....	J. M.
L. BOURGEOIS.....	L. B.	W. OCHSNER.....	W. O.
P. CHAUTARD.....	P. C.	F. REVERDIN.....	F. R.
P.-T. CLÈVE.....	P.-T. C.	X. ROCQUES.....	X. R.
CH. CLOEZ.....	CH. C.	G. SALET.....	G. S.
EHRMANN.....	E.	J. SANSON.....	J. S.
AD. FAUCONNIER ..	AD. F.	TH. SCHNEIDER....	T. S.
A. FERNBACH.....	A. FB.	ED. WILLM.....	ED. W.

32538

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE BULLETIN.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	C. R.
Annales de Chimie et de Physique	Ann. Chim. Phys.
Bulletin de la Société française de minéralogie	Bull. Soc. min.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	R. tr. ch. P.-B.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	D. ch. G.
Annalen der Chemie und Pharmacie.	Lieb. Ann. Ch.
Monatshefte für Chemie	Mon. f. Ch.
Journal für praktische Chemie.	Jour. prakt. Ch.
Zeitschrift für physiologische Chemie.	Zeit. phys. Ch.
Archiv der Pharmacie	Arch. d. Pharm.
Dinglers polytechnisches Journal.	Ding. J.
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	Z. f. Kr.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleon- tologie.	N. J. f. Min.
Tschermak's mineralogische und petrographische Mit- theilungen.	Tsch. min. Mitt.
Chemische Industrie.	Chem. Ind.
Journal of chemical Society.	Chem. Soc.
Chemical News	Chem. N.
American Journal of science	Am. J. of sc.
Society of chemical Industry.	Soc. chem. ind.
Gazzetta chimica italiana.	Gazz. chim. ital.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

(Reconnue établissement d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864.)

RAPPORT

SUR LES COMPTES DU TRÉSORIER

POUR L'EXERCICE 1886,

Par une commission composée de :

MM. A. GAUTIER, G. SALET, H. HANRIOT,
et A. CARNOT, *rapporteur*.

MESSIEURS,

La commission, que votre Conseil a désignée pour vérifier les comptes du Trésorier de la Société pendant l'année 1886, a l'honneur de vous présenter un relevé sommaire de ces comptes et un rapport sur la situation financière de la Société au 1^{er} janvier 1887 :

Recettes en 1886.

	fr.	c.
Espèces en caisse au commencement de l'exercice . .	2 041	90
Cotisations perçues en 1886	9 754	10
Souscription d'un membre perpétuel	410	»
Souscriptions pour les feuilles supplémentaires du <i>Bulletin</i>	3 303	»
Don de MM. Poulenc frères	1 000	»
Don de M. Fontaine (1 ^{er} versement)	500	»
Intérêts des obligations de chemins de fer appartenant à la Société	3 800	20
Redevance payée par M. Masson, éditeur du <i>Bulletin</i> , pour 402 abonnements en dehors de la Société (à raison de 5 francs par abonné) . . .	2 010	»
Vente de 2 tables générales du <i>Bulletin</i> (à 15 francs)	30	»
TOTAL des recettes	22 849	20

Dépenses en 1886.

	fr.	c.
Appointements du secrétaire général.	2 268	20
Appointements de l'agent de la Société	500	»
Payé à M. Schneider pour correction du <i>Bulletin</i> pendant l'intérim du secrétariat général.	120	55
Loyer de la salle des séances	700	»
Étrennes (à l'agent de la Société, 50 francs; au concierge, 20 francs; au facteur, 10 francs).	80	»
Location de la salle de la Société d'Encouragement (pour 3 séances)	150	»
Gratification à l'agent de cette Société.	15	»
» au garçon de laboratoire de M. Echsner.	10	»
» au garçon de bureau de la bibliothèque des Arts et Métiers.	20	»
Frais de poste	243	90
Timbres de quittances	24	80
Frais de recouvrement.	48	51
Factures : Pascal, imprimeur	546	»
» Legeay, »	121	50
» Sedille (enveloppes)	28	50
» Wendeling, relieur.	41	»
Timbre en caoutchouc.	6	»
Remboursement à M. Risler de sa cotisation 1887 payée par erreur.	36	10
460 abonnements servis aux sociétaires (à 14 fr.).	6 440	»
Frais de distribution du <i>Bulletin</i>	786	55
4 années 1885 et affranchissements.	60	50
Frais de rédaction : tome XLV	2 723	45
» : tome XLVI.	2 731	»
28 feuilles supplémentaires pour le tome XLV à 100 francs.	2 800	»
20 feuilles supplémentaires pour le tome XLVI à 104 francs	2 080	»
Abonnements à divers journaux pour la rédaction, 558 fr. 25, dont 500 supportés par M. Masson.	58	25
TOTAL des dépenses.	22 639	81
Espèces en caisse à la fin de l'exercice	209	39
BALANCE.	22 849	20

COMPTÉ MASSON.

Jetons de présence.

Jetons en caisse au 1 ^{er} janvier 1886.	196
Jetons reçus en paiement dans l'année.	526
TOTAL	<u>722</u>
Jetons distribués en 1886.	583
Jetons en caisse au 31 décembre 1886	139
TOTAL	<u>722</u>

Table générale du « Bulletin ».

Exemplaires en dépôt chez M. Masson au 1 ^{er} janvier 1886. . .	393
Exemplaires vendus en 1886	2
Exemplaires restant en dépôt au 31 décembre 1886.	<u>391</u>

Titres possédés au 31 décembre 1886.

- 212 obligations nominatives de la Compagnie des chemins de fer de Paris-Lyon-Méditerranée ;
- 52 obligations nominatives de la Compagnie des chemins de fer d'Orléans, produisant ensemble un intérêt annuel de 3,800 francs environ.

Situation financière de la Société au 1^{er} janvier 1887.

Il a été fait, pendant l'année écoulée, un grand effort pour faire disparaître le retard qui se perpétuait depuis longtemps dans la publication des comptes rendus des travaux chimiques, français et étrangers. Votre Conseil a été résolument de l'avant, et votre secrétaire général a déployé une grande activité pour arriver à ce but. Le comité de rédaction et ses collaborateurs ont pu fournir 48 feuilles supplémentaires, c'est-à-dire la matière d'un volume entier de plus que n'en comportent les deux volumes annuels du *Bulletin*.

Nous aurons donc désormais la satisfaction de voir le *Bulletin* au courant des publications qui se font, soit en France, soit à l'étranger, ce qui présente une importance réelle, aussi bien pour les savants que pour les industriels.

Mais, comme on peut le penser, ce résultat n'a pas été obtenu sans de grandes dépenses; les revenus normaux de la Société auraient été tout à fait insuffisants pour les couvrir. Heureusement

quelques généreux donateurs et un certain nombre d'amis de la science sont venus à son aide et lui ont apporté les 5,000 francs, qui étaient indispensables pour arriver au résultat désiré. Nous leur en devons une grande reconnaissance, pour le service qu'ils ont ainsi rendu au *Bulletin* et, par suite, à la Société elle-même.

Tout n'est pas encore fini cependant : vous remarquerez, Messieurs, que, malgré les ressources exceptionnelles fournies par les donateurs, l'encaisse de la Société a passé, du 1^{er} janvier au 31 décembre 1886, du chiffre de 2,041 fr. 90 à celui de 209 fr. 39, c'est-à-dire qu'elle a diminué d'environ 2,000 francs et s'est presque réduite à néant.

Or, pour achever de mettre notre recueil *tout à fait au courant* des publications étrangères, on peut calculer qu'il faut encore près de quarante feuilles supplémentaires, devant coûter environ 6,400 francs. En ajoutant à cette somme celle que nécessitera la publication des *Conférences* faites devant la Société, on doit prévoir une dépense de près de 7,000 francs en dehors des dépenses normales, c'est-à-dire un supplément de dépenses presque égal à celui que l'on a atteint l'an dernier.

Notre Société a donc besoin de compter encore sur la libéralité des amis de la science et sur celle des chefs de grandes industries, qui, témoins de notre lutte persévérante contre les difficultés matérielles, voudront certainement nous aider dans le dernier effort qui nous reste à faire.

Messieurs, votre Commission vous propose l'approbation des comptes du Trésorier. Elle vous prie, en outre, de lui voter des remerciements pour le dévouement qu'il continue à montrer aux intérêts de la Société.

Les Membres de la Commission :

A. GAUTIER ; G. SALET ; M. HANRIOT ; A. CARNOT, *rapporteur*.

NOTICE NÉCROLOGIQUE

SUR

A.-M. BOUTLEROW

PAR

M. ALEXEYEFF

Professeur à l'Université de Kiew (Russie).

Les temps sont difficiles pour nous, chimistes russes. Une perte est bientôt suivie par une autre. Il n'y a pas longtemps, nous avons perdu les fondateurs de l'école chimique russe, Woskressensky et Zinin, ainsi que Wichnegradsky, jeune chimiste extrêmement bien doué, et voilà que, le 5-17 août 1886, la mort nous enlève encore un de nos maîtres, A.-M. Boutlerow.

La mort inattendue de M. Boutlerow est une perte bien sensible pour la chimie en général ; quant à la science russe, cette perte est irréparable, car nous pouvions encore beaucoup attendre de l'activité scientifique infatigable de M. Boutlerow, au milieu de laquelle il a été frappé d'une mort prématurée. Plein de force et de santé, il paraissait plus jeune qu'il ne l'était.

M. Boutlerow est né le 25 août-6 septembre 1828, dans le gouvernement de Kazan. Entré en 1844 à l'Université de Kazan, il commença ses études au laboratoire du professeur Claus (bien connu par ses travaux sur les métaux du groupe de platine), guidé en même temps par les conseils de N. Zinin. Bientôt il passa entièrement sous la direction de Zinin, qui captivait tellement l'intérêt des jeunes gens par son enseignement, que M. Boutlerow, loin de se contenter de ses occupations à l'Université, monta un laboratoire dans sa maison. Comme il le rappelle dans ses souvenirs

et notices biographiques sur Zinin, il lui arrivait d'apporter triomphalement à l'Université des produits de sa fabrication domestique, tels que la caféine, l'isatine, l'alloxanthine, etc., souvent persécuté de reproches de la part des autres habitants de la maison, contraints d'aspirer des vapeurs nitreuses, de l'hydrogène sulfuré, etc. M. N. Zinin étant passé à Pétersbourg (au commencement de l'année 1848), M. Boutlerow dut finir ses études sous la direction de Claus, fidèle partisan de la théorie de Berzélius, et contraire, par conséquent, aux innovations de Gerhardt et Laurent, dont la doctrine restait inconnue à Kazan. Après avoir terminé ses études, en 1849, M. Boutlerow fut nommé, en 1851, professeur adjoint. Cependant, comme il disait lui-même, il n'était qu'un bon élève, possédant assez bien les faits, mais entièrement dépourvu d'indépendance scientifique et de point de vue critique. Quand M. Claus (1852) fut appelé à Dorpat, l'enseignement de la chimie à l'Université de Kazan fut confié à M. Boutlerow.

En 1854, étant allé à Moscou pour subir l'examen et soutenir sa thèse de doctorat, il ne manqua pas l'occasion de se rendre à Pétersbourg pour voir M. Zinin. « De courtes entrevues suffirent, dit M. Boutlerow, pour que ce temps fit époque dans mon développement. M. Zinin me montra l'importance de la doctrine de Laurent et Gerhardt, m'indiqua leurs ouvrages récemment publiés, la *Méthode de chimie* du premier, et le *Traité de chimie organique* du second, et me conseilla de suivre dans l'enseignement le système de Gerhardt. Je suivis ses conseils, qui me firent tant avancer dans la voie de la science, que mon séjour à l'étranger en 1857-1858 (y compris les cinq mois passés à Paris) me transforma d'élève en savant. »

En effet, peu de temps après, M. Boutlerow acquiert une grande renommée par ses importants travaux sur les combinaisons méthyléniques (1), sur les alcools tertiaires, sur les homologues de l'éthylène, etc.), et particulièrement par ses vues théoriques, exposées dans une série de mémoires, publiés dans différents journaux et dans son *Introduction à l'étude complète de chimie organique* (1864), traduit aussi en allemand (2). Quelques travaux remarquables,

(1) L'étude de l'iodure de méthylène a été commencée au laboratoire de M. Wurtz.

(2) Il est à regretter qu'on n'ait ajouté aucune remarque à la seconde édition de cet ouvrage classique, publiée par les élèves de M. Boutlerow vers le jour solennel de la célébration de sa mémoire par la Société chimique russe le 11-23 janvier 1887.

exécutés par ses élèves, sortent en même temps de son laboratoire.

En 1868, M. Boutlerow fut appelé à Pétersbourg à la place de M. Woskressensky et fut immédiatement élu membre de l'Académie impériale des sciences. Établi à Pétersbourg, M. Boutlerow, tout en continuant les travaux commencés à Kazan, faisait des études sur l'acide triméthylacétique, sur la polymérisation des homologues de l'éthylène, sur le pentaméthyléthol, sur l'action de la potasse sur la cinchonine et la quinine (avec M. Wichnegradsky) et sur l'azarone (avec M. Rizza), etc. (1).

M. Boutlerow était un professeur éloquent et un habile expérimentateur. Il possédait, en outre, ce don admirable de deviner dans les jeunes gens l'étincelle du feu divin ; c'est à cause de cela qu'il a tant d'élèves bien connus par leurs travaux ; de tous ceux-ci, M. Boutlerow pouvait surtout être fier de MM. Saitzeff et Markownikoff, qui, à leur tour, avaient formé beaucoup de jeunes savants, continuant ainsi avec honneur l'œuvre de leur maître. Mais, grâce à ses qualités personnelles, l'influence de M. Boutlerow ne s'étendait pas seulement sur ses élèves immédiats. Celui qui écrit ces lignes se croit en partie redevable de son développement chimique à M. Boutlerow. Pour tracer le charmant caractère de M. Boutlerow, je ne puis m'empêcher de citer un passage de l'excellent discours dit par le professeur Goustawson, le 11-23 janvier 1887, devant la Société chimique russe :

« Dumas, dans un de ses éloges (sur Henri Sainte-Claire Deville), indique les conditions que, selon son avis, le chef d'une école scientifique ou celle des beaux-arts devrait réaliser... En comparant à Boutlerow cette belle image de maître idéal, on pourrait vraiment croire que le célèbre chimiste français avait l'intention de faire son portrait. Nous trouvons dans notre compatriote tous les traits de ce modèle, lequel cependant, comme résumé abstrait des qualités nécessaires à un chef d'école, paraît même bien pâle et insuffisant, appliqué à M. Boutlerow. Il y avait, dans son caractère, quelques traits fortement prononcés en rapport étroit avec ses qualités personnelles, et dignes d'attention, comme étant très importants pour le succès de la cause qu'il servait...

(1) Le mémoire sur l'azarone parut dans le journal chimique russe après la mort de Boutlerow et celle de Rizza, qui bientôt suivit son maître dans la tombe.

« M. Boutlerow travaillait toujours ouvertement, sous les yeux de tout le monde. Il faisait quelquefois les opérations les plus subtiles, exigeant une attention particulière, en présence de plusieurs personnes, souvent au milieu d'une conversation animée. On peut affirmer que même il pensait ouvertement, puisqu'il faisait part aux autres de toutes ses suppositions, et qu'il les vérifiait également devant les personnes qui l'entouraient. Il ne faisait point de secret ni de ses idées, ni des tentatives de les mettre à exécution. Sans doute cela dépendait, en quelque sorte, des qualités particulières de sa nature, de son caractère droit, franc, sincère, qu'il témoignait constamment et qui lui avait causé assez de désagréments dans la vie. Mais cette manière d'agir formait un puissant moyen, permettant à ses élèves de voir chaque pas de son travail, d'observer ses procédés, de suivre avec lui tout le processus compliqué du dévoilement des mystères de la nature...

« Un autre trait saillant, auquel l'école de M. Boutlerow devait en partie sa prospérité — c'était sa persévérance, une tendance particulière de venir à bout de toute entreprise. Il en donnait constamment des preuves dans la science ainsi que dans la vie privée. Souvent il lui arrivait de souffrir pour avoir fermement soutenu les idées qu'il croyait justes, tandis que les autres traits sympathiques de son caractère — son indulgence, sa droiture, sa franchise parfois ne faisaient que rendre l'affaire plus compliquée au lieu de la faciliter. Mais dans la science toutes ces qualités de M. Boutlerow s'accordaient à merveille et, se complétant l'une l'autre, elles assuraient son succès. Il n'avait point de travaux annoncés mais seulement commencés et n'arrivant jamais à leur fin, comme il arrive à tant d'autres. *Tout ouvrage*, une fois commencé, sortait achevé de ses mains, bien qu'il eût souvent à faire des efforts énormes pour surmonter les divers obstacles qui se présentaient sur son chemin...

« En ce qui concerne le caractère personnel, M. Boutlerow n'avait pas son pareil. J'ai été — dit M. Goustawson — préparateur de Boutlerow durant six ans et demi, depuis 1869 jusqu'à la moitié de l'an 1875, et je regarde cette époque comme la plus heureuse de ma vie. Quiconque a bien connu Boutlerow et éprouvé le charme des relations avec lui avouera qu'il n'y a point d'exagération dans mes paroles. Pendant toute cette période, travaillant toujours dans la même pièce, nous sommes demeurés dans une parfaite union, aussi ai-je appris à connaître et à bien appré-

cier M. Boutlerow. Toujours animé, toujours actif et vif dans les mouvements, M. Boutlerow aimait à causer en travaillant. »

« A tout moment et dans toutes les circonstances, on pouvait être sûr de son attention. C'était un caractère admirable, dont je ne connais pas de pareil. En sa présence, on ne pouvait s'empêcher de se sentir joyeux et parfaitement à son aise. Sa bonhomie bienveillante, sa sociabilité, une remarquable simplicité dans les manières et surtout une délicatesse encore plus remarquable attiraient vers lui tout le monde... »

« J'aime à me rappeler ces jours encore si récents, où, après avoir déjà quitté Pétersbourg, j'y revenais de temps à autre et je passais quelquefois des journées entières au laboratoire de M. Boutlerow, éprouvant toujours le charme de son caractère incomparable, me laissant pénétrer par cet esprit d'animation, dont son laboratoire portait l'empreinte. Il est triste de reconnaître que des caractères sympathiques comme celui-là ne sont que de rares exceptions qui se détachent sur le fond obscur de la vie ordinaire ; malheureusement, je dois maintenir l'opinion déjà exprimée que bien des ans se succéderont avant que le monde ait produit un second Bouillerow. »

M. Boutlerow avait encore une autre spécialité à laquelle il était tout aussi sincèrement dévoué — c'était l'apiculture. Il a tant fait pour la propagation de l'apiculture rationnelle (en publiant différents ouvrages, en rédigeant un journal spécial, en faisant des démonstrations publiques d'un rucher modèle à l'exposition de Moscou en 1882) qu'on ne saurait assez admirer comment il trouvait du temps pour cette autre occupation. Ce fut lui qui le premier a remarqué les particularités (la douceur et l'activité) des abeilles du Caucase, supérieures à la fameuse espèce italienne.

Pour expliquer en quelque sorte l'intérêt que M. Boutlerow prenait à une troisième spécialité — les phénomènes médiumiques, dont il approuvait l'étude, entre autres dans son discours à la dernière réunion des naturalistes russes à Odessa en 1883, — je cite les paroles finales de son dernier ouvrage *Les Notions fondamentales de la chimie* (1886).

« La croyance en ce qui se trouve en dehors du domaine des connaissances scientifiques peut vivre à côté de l'admission la plus complète des vérités réelles, tandis que l'aveugle confiance dans l'infailibilité des théories scientifiques mène au septicisme non

X BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

scientifique, que rien ne justifie et qui empêche souvent de voir de nouvelles vérités réelles, n'appartenant pas au domaine des théories chéries. A celui qui agit d'une manière antiscientifique et tombe dans cette dernière extrémité, on applique les paroles d'Alexandre Humboldt : L'orgueilleux septicisme, niant les faits sans les avoir étudiés, est presque encore plus nuisible que la crédulité, dépourvue de critique. »

Kiew, le 27 juin-9 juillet 1887.

NOTICE BIOGRAPHIQUE SUR FÉLIX LEBLANC,

PAR E.-P. BÉRARD.

Félix Leblanc naquit à Florence, département de l'Arno, le 15 novembre 1813. Son père, administrateur en mission à l'étranger, remplissait les fonctions de gouverneur de la province de Piombino, rattachée à l'empire français. C'était le moment où Napoléon essayait ses premiers revers. Les populations que ses armées victorieuses avait poussées de force sous la domination française s'efforçaient de secouer le joug. Sous les fenêtres du gouverneur impérial, se formaient des rassemblements tumultueux : les meneurs du mouvement désignaient avec des gestes menaçants M. Leblanc père ainsi que sa jeune femme, sur le point de devenir mère, à la vindicte populaire en criant : « Mort aux Français ! » M^{me} Leblanc était particulièrement impressionnée de ces scènes révolutionnaires : il semble que ses tendres sollicitudes pour l'enfant qu'elle allait mettre au monde aient plus tard laissé leurs traces, soit sur la physionomie de Leblanc, toute empreinte de mélancolie, de gravité et de douceur, soit dans son être moral, qui se distinguait par la sensibilité, la réserve et la discrétion.

La famille Leblanc parvint, sans accidents, à traverser les événements tragiques qui signalèrent, en Italie, la chute du gouvernement impérial, et M. Leblanc père, qui avait perdu ses fonctions, fixa sa résidence à Florence. C'est dans cette ville, unique entre toutes, et où sont accumulés tant de chefs-d'œuvre de l'esprit humain, c'est au milieu d'une société d'élite qui se pressait autour de M. et de M^{me} Leblanc, c'est auprès de deux sœurs remplies de toutes les grâces de l'esprit et du cœur que se fit l'éducation de notre collègue. Il apprit, dans la famille, de maîtres choisis par un père éclairé et ami des arts, le latin, le grec, qu'il parlait encore couramment sur la fin de sa vie ; l'italien, qui fut presque sa langue

maternelle ; l'allemand, qu'il mit plus tard au service de son érudition, et l'anglais, qu'il lisait suffisamment.

M. Leblanc père, qui tenait à honneur de conserver à son fils la nationalité et les habitudes françaises, vint se fixer à Paris en 1830, fit entrer le jeune Leblanc au collège Bourbon, lui fit prendre ses grades universitaires et, en 1833, le présenta au concours de l'École des mines. Leblanc y fut admis, et il sortit de cette école le 1^{er} août 1837 avec le diplôme d'ingénieur civil. Déjà et pendant les études qu'il poursuivait dans ce grand établissement scientifique, nous voyons se dessiner les aptitudes qui honoreront un jour sa carrière : il demande à faire le voyage d'études qui clôt les épreuves conduisant au grade d'ingénieur à Montecerboli, dans le site volcanique de la Toscane, où se dégagent les jets de vapeur chargés d'acide borique, dont il fera plus tard connaître la composition chimique.

Peu de temps après sa sortie de l'école, il fut présenté par le chirurgien Breschet, son parent, à J.-B. Dumas, et il eut le bonheur d'entrer en 1839 dans le laboratoire que ce maître illustre venait d'installer à ses frais au n° 14 de la rue Cuvier, sur un terrain où s'éleva plus tard la patriarcale maison de la famille Brongniart.

Leblanc a décrit lui-même dans le *Bulletin de la Société chimique* cette célèbre école, où, sous la direction de J.-B. Dumas, se sont élaborés tant de beaux travaux et où se sont formés tant d'hommes qui ont honoré la science. Notre collègue y trouva des collaborateurs tels que Piria, Stass, Wuriz, Bouïs, Melsens et Malagutti ; des conseillers tels que MM. Boussingault, Péligot et Cahours ; des modèles tels que de Humboldt, Faraday, Ørsted, de la Rive, Marignac et Buntzen, venus de tous les points de l'Europe et attirés par le prestige du chef de l'école française. C'est aussi dans ce laboratoire que Leblanc trouva l'inspiration de son premier travail.

MM. Dumas et Boussingault venaient de terminer leurs études expérimentales sur la composition de l'air atmosphérique : ils avaient prouvé que l'air normal contient au plus six dix-millièmes d'acide carbonique. La méthode d'analyse qu'ils avaient inventée pour ces recherches permettait de découvrir dans la composition de l'air des différences que les méthodes auparavant connues ne permettaient pas d'apprécier. Ils confièrent à Leblanc le soin de constater ces différences lorsque l'air est confiné dans un espace habité, et par suite vicié par la respiration ou la combustion des lampes.

Le jeune savant mit tout son zèle à poursuivre dans cette direction le travail de ses maîtres, et dans son beau mémoire sur l'*Air confiné*, lu à l'Académie des sciences le 6 juin 1842, nous voyons apparaître les qualités qui le distingueront plus tard : un soin attentif des détails, une honnêteté rigoureuse dans l'énoncé des résultats obtenus, une justice impartiale à l'égard de ses devanciers et une modestie qui inspire de suite la confiance.

Leblanc étudie les altérations de l'air telles qu'elles se produisent dans toutes les circonstances de la vie privée ou publique. Dans une chambre à coucher, bien ventilée par une cheminée, l'air, bien qu'il ait servi pendant la nuit à la respiration de deux personnes, garde à peu près la composition normale. Dans la salle de l'Opéra-Comique, aérée par de bons ventilateurs, l'air, après la représentation, ne contient que le double de l'acide carbonique contenu dans l'air extérieur ; mais à la Chambre des députés, sous l'influence d'une ventilation mal comprise et dont Leblanc détermine attentivement les vices, il trouve huit fois plus d'acide carbonique que dans l'air pur.

Lorsque la ventilation fait défaut, l'atmosphère confinée est absolument viciée : la salle du Calvaire à l'hospice de la Salpêtrière, l'amphithéâtre de la Sorbonne, après une leçon de J.-B. Dumas, où 900 auditeurs se pressent dans un espace de 1,000 mètres cubes, ont une atmosphère chargée de 10 millièmes de gaz irrespirable, soit 17 fois plus que le chiffre normal.

Partant de ces données, Leblanc recherche quelle est la quantité d'air que la ventilation doit fournir à un homme, dormant dans une chambre, pour suffire largement à sa respiration, et il confirme les vues de Peclet en établissant que cette quantité doit être de 6 à 10 mètres cubes par heure. Dans une pièce non ventilée, la dose de 5 millièmes d'acide carbonique ne peut être franchie sans gêne pour la respiration.

Il s'agissait maintenant de rechercher qu'elles étaient les conditions des atmosphères mortelles. Leblanc en détermine la composition. Un animal peut supporter la dose de 100 millièmes d'acide carbonique ; mais il tombe comme foudroyé quand à ce gaz viennent s'ajouter 5 millièmes d'oxyde de carbone : Leblanc découvre ainsi les propriétés délétères de ce gaz produit de la combustion incomplète du charbon. Le travail est résumé dans cette loi remarquable : une atmosphère par l'*air confiné* est irrespirable pour l'homme quand elle a la composition de l'air qu'il rejette de ses poumons, soit une teneur de 40 à 50 millièmes d'acide carbonique.

L'air qui circule dans les galeries de mines, que Leblanc a analysé quatre ans plus tard, contient quelquefois de 30 à 40 millièmes d'acide carbonique, avec perte d'une quantité correspondante d'oxygène. Les lampes s'éteignent dans un semblable milieu et les ouvriers respirent péniblement. Au delà de cette limite, la vie cesse. Dans une entaille ascendante, percée au fond d'une galerie de la mine de Poullaouen, la proportion d'oxygène s'était abaissée à la moitié de la proportion normale. En vidant dans cette entaille un flacon rempli de mercure pour faire sa prise d'échantillon, Leblanc s'était évanoui, frappé d'asphyxie. Un maître mineur, moins avancé dans l'entaille, mais déjà pris de malaise, parvint à grand'peine à ramener dans un air meilleur le jeune savant. Celui-ci n'avait pas lâché son flacon, et il put, en analysant les gaz qu'il y avait recueillis, déterminer la cause du mal dont il avait failli être victime.

Les aptitudes spéciales pour l'analyse des gaz constituent un des traits dominants de la carrière de Leblanc. En 1858, il entreprenait avec la collaboration de Ch. Sainte-Claire Deville, l'examen des gaz qui se dégagent des volcans. Les deux auteurs imaginaient d'abord des moyens ingénieux pour puiser des gaz dans les jets des fumerolles, pour les envaser et les conserver. Ils appliquaient à leur étude les méthodes rapides proposées par Doyère. En analysant les fumerolles du Vésuve, des champs phlégréens, des îles Lipari, on est amené à reconnaître que les anciens volcans sont de véritables cheminées d'appel dans lesquelles l'air est entraîné et brûlé, sans cesser d'être en excès, les gaz combustibles : à mesure que l'on s'éloigne de ces vieux centres d'activité, on trouve dans les fumerolles une plus grande abondance de gaz combustibles, avec une diminution correspondante dans la quantité d'oxygène.

Les recherches théoriques dont nous venons de rendre compte étaient, de leur nature même, susceptibles d'être mises en application. Cette satisfaction ne manqua pas à Leblanc, et ses travaux sur l'air confiné étaient à peine publiés qu'une administration éclairée s'empressa d'en tirer parti. En 1842, M. de Rambuteau, préfet de la Seine, sollicitait le concours de Leblanc pour assurer une bonne aération à la prison de Mazas, qui devait remplacer la prison tristement célèbre de La Force ; un an plus tard, le ministre de la guerre, maréchal Soult, le chargeait de déterminer quel devait être dans les casernes le volume d'air distribué à chaque homme. Pour adoucir les misères du prisonnier, pour assurer le bien-être du soldat français, Leblanc déploie toute son

activité. Il passe les nuits pour apprécier sur place les causes accidentelles de rentrée de l'air dans les pièces closes, afin d'en tenir compte dans la mesure du courant d'air à établir, et aussi pour déterminer, aux diverses heures, les progrès de l'altération de l'air. De 1842 jusqu'en 1861, il fait prévaloir ses idées dans les commissions nommées pour régler la ventilation de la Chambre des députés, des théâtres de la place du Châtelet, des hospices Beaujon, Necker, Lariboisière et Saint-Antoine.

Les conseils que Leblanc recevait dans le laboratoire de la rue Cuvier devaient naturellement porter son esprit vers les travaux de chimie organique. Dans ses recherches *sur les produits dérivés de l'éther acétique par l'action du chlore*, Leblanc appuie par des faits nouveaux la théorie des substitutions que son maître venait de découvrir, et qui produisait dans l'histoire de la science une révolution analogue à celle qu'y avait produite, près d'un siècle auparavant, la théorie de Lavoisier.

J.-B. Dumas, dans des expériences mémorables, était parvenu à remplacer dans l'acide acétique trois atomes d'hydrogène par trois atomes de chlore ; son élève Malagutti avait, après lui, substitué dans l'éther acétique deux atomes de chlore à deux atomes d'hydrogène : Leblanc montre que les substitutions peuvent s'exercer sur un plus grand nombre d'atomes du corps primitif, et, successivement, dans l'éther acétique il remplace trois, quatre et jusqu'à huit atomes d'hydrogène par un égal nombre d'atomes de chlore, pour former un composé qui ne contient plus que du carbone, du chlore et de l'oxygène. Ce même composé, il le produit aussi avec des caractères identiques, en prenant non plus un éther dérivant de l'acide acétique, mais aussi avec un éther dérivant de l'acide chloracétique que Dumas venait de découvrir. Rien ne lui échappe dans ce remarquable travail : ni l'intérêt que présentent ses recherches au point de vue de l'établissement des formules rationnelles des éthers et de leurs rapports avec les types chimiques ; ni les arguments que l'on peut en tirer pour soutenir avec Dumas, que, malgré la substitution, le type de l'éther acétique est toujours conservé ; ni même les voies que ses recherches peuvent ouvrir pour la découverte des lois, encore peu connues, de l'isomérisation.

Le plus important des titres de Leblanc à la reconnaissance des chimistes réside dans la part qu'il a prise à la découverte des produits de déshydratation des sels ammoniacaux. Dans la séance du 27 septembre 1847, J.-B. Dumas annonçait à l'Académie que, grâce à la collaboration de Leblanc et de Malagutti, il avait pu

terminer l'étude de ces produits et obtenir des corps nouveaux, les *nitriles* dérivés soit des sels ammoniacaux, soit des amides par perte de quatre ou de deux équivalents d'eau. Pour les sels dont l'acide appartient à la série grasse, le premier nitrile, celui du formiate d'ammoniaque, n'est autre que l'acide cyanhydrique ; viennent en suite des nitriles qui réunissent les éléments de cet acide et des homologues du gaz oléifiant. Il est peu de recherches qui aient été aussi fécondes et qui aient mis en lumière plus d'idées fondamentales sur la constitution des corps organiques.

L'érudition de Leblanc le rendait digne de prendre part à l'enseignement de la science. Presque en même temps, il était nommé répétiteur à l'École polytechnique et à l'École centrale des arts et manufactures : ce dernier établissement s'est particulièrement attaché Leblanc, qui, en retour, lui a consacré plus de quarante années de dévouement continu. Chef des laboratoires, chargé de cours, enfin professeur titulaire dans la chaire illustrée à l'origine par M. Peligot, Leblanc a montré à des générations d'élèves les principes de l'analyse chimique, qu'il possédait pleinement. A ces situations officielles, l'estime de J.-B. Dumas ajoutait, en 1863, celle de *vérificateur du gaz de la ville de Paris*, position à la quelle Leblanc a su donner une grande importance, et dont il convient de montrer le caractère et l'utilité.

Avant 1861, des contestations incessantes s'élevaient entre la compagnie concessionnaire de la fabrication du gaz à Paris et les consommateurs, au sujet de la qualité du gaz livré. Au moment où le traité de 1861 allait être signé entre la ville et la compagnie Parisienne, J.-B. Dumas, représentant la ville, comme président de son conseil municipal, et Regnault, représentant la compagnie, convinrent qu'il y avait lieu « d'instituer une sorte de tribunal chargé de constater légalement la pureté et le pouvoir éclairant du gaz distribué aux consommateurs, de même que l'État fait vérifier le titre de la monnaie par les essayeurs avant d'en permettre la circulation ».

Une méthode expérimentale fut créée pour la détermination du pouvoir éclairant du gaz et pour l'essai de sa pureté : onze bureaux d'essai furent répartis sur la surface de la ville et munis des appareils nécessaires pour ces déterminations. Il fut convenu que le gaz aurait un pouvoir éclairant tel que 25 litres de ce fluide donneraient une lumière égale à celle de 10 grammes d'huile brûlant dans une lampe Carcel. Il s'agissait de nommer le chef du *tribunal* chargé de veiller à l'exécution fidèle de cette condition. Leblanc présenta ses titres, et J.-B. Dumas fit porter sur lui le choix de la

ville. Personne n'en était plus digne. Pendant près de vingt ans, il a rempli ces fonctions avec une science spéciale profonde, avec une honnêteté rigoureuse et un esprit de bonne organisation qui a trouvé des imitateurs dans plusieurs des capitales de l'Europe. Appelé à juger sur les différents systèmes d'éclairage proposés à la ville de Paris, Leblanc a eu le mérite de soutenir des opinions appuyées sur les bonnes méthodes scientifiques, et d'écarter de ces questions les idées empiriques qui ont été la cause de tant de déceptions dans le passé.

Depuis le siège de Paris, en 1870, époque de douleur en même temps que de dévouement patriotique, la santé de Leblanc déclina visiblement, et elle ne lui permettait plus de se livrer aux travaux continus de laboratoire. Mais son esprit vigoureux ne pouvait se résoudre à l'inaction : Leblanc produisait encore des rapports destinés au conseil de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, dont il était membre depuis 1847, et aussi d'intéressantes biographies des savants que la mort enlevait autour de lui. La perte de J.-B. Dumas, son maître, son collaborateur et son ami, fut pour Leblanc un coup douloureux et qui sembla, aux yeux de son entourage, porter atteinte aux principes mêmes de sa vie. Presque paralysé, ne se soutenant debout que grâce à l'énergie de son âme, il ne manquait pourtant ni à ses devoirs professionnels, ni à ceux qu'il s'était créés auprès des grandes amitiés qui ont été l'honneur de sa vie et qu'il cultivait avec une grande délicatesse de sentiments, unie à la plus exquise politesse.

Au mois de janvier 1886, la Société d'encouragement le choisit pour être l'un de ses vice-présidents, et il put, en dirigeant l'une des séances de son conseil, prendre place dans le fauteuil où J.-B. Dumas, son maître vénéré, avait siégé pendant de si longues années. Ce fut la dernière joie de Leblanc : il mourut le 8 mars de cette même année, dans les bras de la seule survivante de ses sœurs, femme éminente et dévouée, à laquelle il avait consacré tous ses soins et qu'il entourait d'égards et de tendresse.

La vie de Leblanc est de celles qui peuvent se résumer en quelques mots : elle a été remplie par le devoir et par le travail consciencieux et modeste. On peut la citer comme un exemple devant les gens de bien.

TITRES ET TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE FÉLIX LEBLANC.

- Ingénieur civil des mines (1833-1837).
 Licencié ès sciences physiques (29 août 1843).
 Répétiteur de chimie à l'École polytechnique (20 janvier 1846).
 Suppléant de M. Frémy pour le cours de chimie de la même école (1849, 1862, 1871).
 Répétiteur de chimie à l'École centrale (1842); chef du laboratoire d'analyse (1854); chargé du cours sur l'analyse des gaz (1865); nommé professeur de chimie analytique, le 27 octobre 1873.
 Chevalier de la Légion d'honneur (14 août 1861).
 Vérificateur du pouvoir éclairant du gaz près la Ville de Paris (20 janvier 1863).
 Membre de la Société chimique (14 décembre 1858); élu secrétaire en 1859, 1864 et 1866; élu vice-président en 1862 et 1868; élu membre du conseil, 1870-1873.
 Membre du conseil de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale (20 août 1847); vice-président de cette Société en 1886.
 Membre du jury des récompenses aux expositions universelles de 1855, 1867 et 1878.
 Membre des sociétés savantes suivantes : Société internationale des Électriciens, Société météorologique de France, Société géologique de France, Société philomathique de Paris, Association des conférences scientifiques de Naples, Société française de physique, Société des Ingénieurs civils, Association scientifique de France.

Travaux originaux.

1. Recherches sur l'hématine (bois de campêche) citées dans le *Traité de chimie* de J.-B. Dumas, t. 8, p. 108).
2. Recherches sur la composition de l'air confiné (*C. R. Acad. des Sciences*, 6 juin 1842; *Annales de chim. et de phys.*, 3^e série, t. 5, p. 223).
3. Recherches sur les produits dérivés de l'éther acétique par l'action du chlore (*C. R. Acad. des Sciences*, 20 novembre 1843. *Annales de chim. et de phys.*, 3^e série, t. 10, p. 197).
4. Note sur l'éther perchloracétique (*C. R. Acad. des Sciences*, t. 21, p. 925).
5. Rapport d'une commission chargée d'examiner les conditions de la salubrité des cellules des prisonniers à Mazas (*Moniteur universel*, 5 et 13 décembre 1844).
6. Observations sur le jaugeage des courants d'air dans les canaux de diverses sections (*C. R. de l'Acad. des Sciences*, t. 32, p. 807).

7. Rapport adressé à M. le Ministre de la guerre par une commission chargée d'étudier les questions relatives à l'assainissement des casernes (*Annales de chim. et de phys.*, 3^e série, t. 27, p. 373; 1849).
8. Recherches sur la composition de l'air dans quelques mines (*C. R. Acad. des Sciences*, t. 21, p. 164; *Annales de chim. et de phys.*, 3^e série, t. 5, p. 488; 1845).
9. Sur quelques faits relatifs aux propriétés de l'oxide de carbone (*C. R. Acad. des Sciences*, t. 30, p. 483).
10. Analyse de l'air des magnaneries du département du Gard (en collaboration avec J.-B. Dumas; *Ibid.*, t. 45, p. 281).
11. Sur la dissolution de l'oxygène dans la litharge en fusion (*C. R. Acad. des Sciences*, t. 21, p. 293; *Annales de chim. et de phys.*, 3^e série, t. 16, p. 480).
12. Notes sur l'essence d'absinthe (*C. R. Acad. des Sciences*, t. 21, p. 379; *Annales de chimie et de phys.*, 3^e série, t. 16, p. 333, 1846).
13. Recherches sur la composition du verre et sur la production des silicates artificiels. *Bulletin de la Société philomathique*, 20 décembre 1845).
14. Recherches sur la déshydratation des sels ammoniacaux et des amides par l'acide phosphorique anhydre (en collaboration avec J.-B. Dumas et Malagutti (*C. R. Acad. des Sciences*, t. 25, p. 442, 473, 666, 734, 781; 1847).
15. Sur la composition des betteraves saines et malades (*Bulletin de la Soc. d'agric. de Valenciennes*, 1852).
16. Note sur la présence de la caséine dans le sang des nourrices (en collaboration avec Natalis Guillot) (*C. R. Acad. des Sciences*, t. 31, p. 520; 1850).
17. Recherches sur la présence de la caséine dans le sang de l'homme et des animaux, et sur la présence du sucre dans le sang des vaches laitières (même collaboration; *Ibid.*, t. 31, p. 585).
18. Sur la décomposition électro-chimique de l'eau (*Ibid.*, t. 38, p. 444).
19. Recherches sur la composition chimique des gaz rejetés par les volcans de l'Italie méridionale (*C. R. Acad. des Sciences*, 13 avril et 21 septembre 1857; *Annales de chim. et de phys.*, 3^e série, t. 52, p. 5. En collaboration avec Ch. Sainte-Claire Deville).
20. Sur les émanations gazeuses qui accompagnent l'acide borique dans les soffioni (*C. R. Acad. des Sciences*, t. 45, p. 750. Même collaboration).
21. Mémoire sur le même sujet (*Ibid.*, t. 47, p. 317. Même collaboration).
22. Sur les émanations à gaz combustible de l'éruption du Vésuve en 1861 (*Ibid.*, t. 73, p. 904. En collaboration avec MM. Ch. Sainte-Claire Deville et Fouqué).

X BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

23. Action de quelques gaz sur le chlorure cuivreux (*Répertoire de chimie pure*, t. 1, p. 413; 1859).
24. Observations sur la pile à deux liquides (*Annales de chim. et de phys.*, 4^e série, t. 35, p. 323).
25. Note sur le même sujet (*Ibid.*, t. 36, p. 384).
26. Notice biographique sur M. P.-A. Favre (*Bulletin de la Soc. chim.*, t. 33, p. 392).
27. Traduction du discours de M. Cannizarro sur J.-B. Dumas (*Ibid.*, t. 42, p. 130; 1884).
28. Le Laboratoire de J.-B. Dumas (*Ibid.*, t. 42, p. 549).
29. Expériences faites à l'Exposition d'électricité sur la lumière électrique (en collaboration avec MM. Allard, Joubert, Potier et Tresca (*Annales de chim. et de phys.*, 5^e série, t. 31, p. 5).
30. Articles du *Dictionnaire de chimie*, publié sous la direction de Wurtz : AIR ATMOSPHÉRIQUE, AIR CONFINÉ, ANALYSE DES GAZ, ANALYSE ORGANIQUE, ACIDE BUTYRIQUE, ÉMAUX, GAZ DE L'ÉCLAIRAGE.

Notices et Rapports.

31. Sur le bateau plongeur de M. Payenne (*Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*; 1851).
32. Sur le procédé de réparation du tain des glaces de M. Thomas (*Ibid.*; 1852).
33. Sur la pêche et le commerce du corail et des éponges (*Ibid.*, 1853).
34. Sur le four de boulangerie de M. Carville (*Ibid.*; 1854).
35. Rapport sur le prix relatif aux mortiers à employer à la mer (*Ibid.*; 1857).
36. Rapport sur les appareils photométriques construits par M. Deleuil (*Ibid.*; 1865).
37. Rapport au conseil municipal sur l'éclairage oxyhydrique (*Ibid.*; 1872).
38. Sur l'appareil de condensation des goudrons de MM. Pelouze et Audouin (*Ibid.*; 1872).
39. Notice biographique sur M. E. Kopp (*Ibid.*; 1876).
40. Sur un tube spectro-électrique de MM. Delachanal et Mermet (*Ibid.*, 1876).
41. Sur la méthode d'essai du pouvoir éclairant du gaz à Paris (*Ibid.*; 1876).
42. Sur le *Guide pour l'analyse des sucres*, ouvrage de MM. Laugier et Commerson (*Ibid.*; 1879).
43. Sur l'appareil de M. Orsat pour l'analyse industrielle des gaz (*Ibid.*; 1879).
44. Sur l'appareil de M. Coquillon pour la détermination rapide du grisou (*Ibid.*; 1880).

45. Sur les travaux de M. C. Vincent relatifs à l'utilisation des vinasses de betterave (*Ibid.*; 1880).
 46. Observations sur les becs de gaz intensifs, à l'occasion d'une communication de M. E.-P. Bérard (*Ibid.*; 1880).
 47. Notice biographique sur François de la Moricière (*Ibid.*; 1880).
 48. Notice biographique sur M. Salvétat (*Ibid.*; 1883).
 49. Discours prononcé aux funérailles de M. Grüner (*Ibid.*; 1883).
 50. Notice biographique sur M. Cloez (*Ibid.*; 1883).
 51. Rapport sur les becs intensifs de M. Siemens (*Ibid.*; 1883).
 52. Sur les becs intensifs de la Compagnie parisienne (*Ibid.*; 1883).
 53. Observations sur les étalons photométriques (*Ibid.*; 1883).
 54. Notice biographique sur M. Jacquelain (*Ibid.*; 1885).
 55. Déposition devant la commission de la Chambre des Communes. (Sulphur Compounds in Gaz. Session; 1877 (*Journal of gas Lighting London*)).
 56. Rapports du jury international de l'Exposition de 1878 (en collaboration avec MM. Limousin et Schmitz. Paris) (Imprimerie nationale; 1883).
-

NOTICE BIOGRAPHIQUE SUR JULES BOUIS.

Jules Bouis, essayeur à la Monnaie, professeur à l'École de pharmacie de Paris, membre de l'Académie de médecine, est décédé à Paris, le 21 octobre 1886. La Société chimique, désireuse d'honorer la mémoire d'un savant estimable, qui était du nombre de ses fondateurs et en avait longtemps été le secrétaire, consacre ces quelques pages au récit de la vie et à l'exposé des travaux de Bouis.

Jules Bouis est né en 1822, à Perpignan. Il était le fils aîné d'un pharmacien distingué, très en renom dans son pays. Celui-ci, comptant sur son fils pour l'aider dans ses travaux et lui succéder ensuite, l'envoya à Montpellier faire ses études de pharmacien. Loin de démentir les espérances paternelles, Bouis passa rapidement et brillamment ses examens professionnels, remporta les prix de l'École, et trouva, malgré cela, assez de temps pour se faire recevoir bachelier ès sciences mathématiques.

Une fois pharmacien, il hésitait, entraîné d'un côté par l'amour de la science, retenu d'un autre par le désir de soulager son père. Celui-ci, renonçant à ses chères espérances, se décida à l'envoyer à Paris, où il arriva muni d'une lettre pour un illustre enfant de Perpignan, pour Arago.

Arago l'accueillit avec bonté et le présenta à Dumas, dont le laboratoire était l'objectif des jeunes gens qui se destinaient à l'étude de la chimie. A cette époque, l'État n'avait pas comme aujourd'hui de nombreux laboratoires de recherches, et Dumas, qui en comprenait la nécessité, avait fondé, à ses frais, un laboratoire particulier qui a été, pendant dix ans, un éclatant foyer d'activité scientifique, une pépinière de savants tels que Wurtz, Cahours, Piria, Stas, Melsens et Leblanc.

Bouis étudia sous la direction de ce maître éminent, l'aide dans

ses recherches, publia un premier travail et passa l'examen de licencié ès sciences physiques.

En 1846, il quitta ce laboratoire pour entrer au Conservatoire des arts et métiers, comme préparateur du cours de chimie générale, fait par M. Péligot, son maître vénéré, qui a eu la douleur de conduire ses funérailles.

Cette préparation l'occupait considérablement, parce qu'un cours de chimie au Conservatoire est, de toute nécessité, surchargé d'expériences, et il l'a gardée jusqu'en 1857, laissant la réputation d'un manipulateur modèle, tant pour l'exactitude que pour l'habilité.

C'est à ce laboratoire qu'il commença ses recherches personnelles en chimie organique, recherches qui devaient aboutir à de nombreux et féconds résultats.

Le premier travail que Bouis ait publié sur cette branche si intéressante de la chimie a pour titre :

« Recherches relatives à l'action du chlore sur le cyanure de mercure en dissolution dans l'eau, sous l'influence des rayons solaires (1). »

Il avait observé, après Gay-Lussac et Sérullas, que, si l'on fait passer un courant de chlore dans une solution aqueuse, saturée et bouillante de cyanure de mercure, il se forme des gouttelettes jaunâtres qui se rassemblent au fond de l'eau sous forme d'une huile pesante.

Bouis a isolé ce corps, il a montré qu'il se décomposait en azote, acides carbonique et chlorhydrique, et sesquichlorure de carbone. Il dut renoncer à en donner la composition exacte à cause de la trop grande instabilité du corps qu'il avait entre les mains.

Ce travail a été particulièrement difficile et dangereux, parce que ce composé provoque à un haut degré le larmolement et détone sous l'action de la chaleur.

La même année, Bouis décrivait de nouvelles combinaisons obtenues par l'action du chlore sur l'esprit de bois (2).

Il a réalisé la synthèse des composés ayant les formules de l'acétone trichlorée et de l'acétone quadrichlorée.

En 1849, et l'un des premiers, il a examiné l'action énergique de l'oxygène produit au pôle positif de la pile, après l'avoir séparé de l'hydrogène formé à l'autre pôle, au moyen d'un appareil imaginé par lui.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. 20.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. 21.

Les chlorures alcalins sont rapidement transformés en hypochlorites, puis en chlorates, les bromures en bromates, les iodures en iodates. « Les chromates neutres donnent des chromates acides, le prussiate jaune et le prussiate rouge sont modifiés, et l'on peut même entrevoir l'acide ferricyanhydrique. »

On sait actuellement que ces résultats sont dus à la formation de petites quantités d'ozone qui, mêlé à l'oxygène, exalte ses propriétés oxydantes.

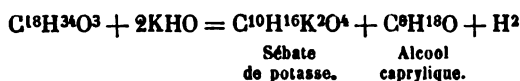
Les sels ammoniacaux lui ont donné des résultats très importants. Il est arrivé, en variant la concentration des liqueurs et l'intensité du courant électrique, à opérer la transformation de l'ammoniaque en acide nitrique, transformation qu'on a réalisée depuis par d'autres procédés, et qu'il y aurait grand intérêt à produire industriellement (1).

Cette même année 1849, il fut nommé professeur de physique et de chimie au collège Chaptal.

Cette nouvelle fonction ne lui fit pas désertir son laboratoire, c'est au contraire vers cette époque qu'il commença ses recherches sur l'huile de ricin.

Il a constaté d'abord que cette huile fournit, avec l'ammoniaque, un composé nouveau, la ricinolamide $C^{18}H^{35}AzO^2$ (2), qui se dédouble sous l'action des acides étendus en ammoniaque et en acide ricinolique $C^{18}H^{34}O^3$.

Il a établi ensuite (3) que les alcalis concentrés le transforment en acide sébacique et en alcool caprylique. L'équation de la réaction est la suivante :



L'alcool caprylique était alors inconnu. Aujourd'hui, l'isolement d'un nouvel alcool est un fait intéressant, mais le nombre en est grand, la voie pour les obtenir est tracée. Il n'en était pas de même à l'époque. L'alcool caprylique a été le quatrième alcool connu, et sa découverte fit le plus grand honneur à Bouis; ce fut le sujet de sa thèse de docteur ès sciences, en 1855.

L'alcool ordinaire, l'alcool amylique et l'alcool méthylique étaient alors les seuls isolés. « Les chimistes, disait J.-B. Dumas, le maître de Bouis, avaient perdu l'espoir d'en connaître de nouveaux. » Et il ajoutait :

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 29.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 33.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 38, 1850.

« La découverte d'un alcool équivaut, en chimie organique, à celle d'un corps simple, en chimie minérale. »

Bouis a complété son important travail en constatant qu'on peut arriver à l'alcool caprylique sans passer par l'intermédiaire de la ricinolamide, ce qui constituait une opération longue et dispendieuse. On peut obtenir le nouvel alcool avec économie et facilité en traitant directement l'huile de ricin par la potasse. « Cette huile produit le quart en volume ou le cinquième en poids d'alcool caprylique, et le quart en poids d'acide sébacique. Le restant est constitué par un mélange d'acides, l'un liquide, ayant de l'analogie avec l'acide oléique; l'autre solide, présentant la composition de l'acide éthérique. »

Enfin, il a montré dans ce travail que l'action de la potasse sur l'huile de ricin est un excellent moyen de s'assurer de sa pureté.

La thèse de docteur ès sciences de Bouis consiste en une histoire très complète et très remarquable des dérivés de l'alcool caprylique (1). C'est un modèle classique d'observation. Les corps y sont mûrement étudiés dans tous leurs caractères, tant physiques que chimiques.

Elle contient même une partie physique très intéressante sur la fusion et la solidification, les dilatations et les contractions, aux diverses températures, des corps qu'il avait produits.

Il a représenté par des courbes les résultats de ses expériences, et il explique certaines anomalies en considérant que les corps gras emmagasinent une quantité de chaleur d'autant plus considérable que la température à laquelle ils ont été portés était plus élevée. Ils n'abandonnent cette chaleur que très lentement en raison de leur mauvaise conductibilité.

La nature de l'alcool caprylique suscita de nombreuses controverses. M. Limpricht, ayant annoncé qu'on n'obtient pas cet alcool par l'action de la potasse sur l'huile de ricin, Bouis est revenu sur ce sujet; il a montré que l'on prépare à volonté, soit l'aldéhyde, soit l'alcool caprylique. Si la température est élevée brusquement, c'est l'alcool qui prend naissance, tandis que l'aldéhyde se forme presque exclusivement, lorsque l'opération est conduite avec lenteur.

Les expériences de Bouis ont été de nouveau confirmées par un jeune chimiste, M. Béhal, qui est arrivé à produire l'aldéhyde caprylique économiquement et par grandes quantités.

A cette même époque, Bouis publia deux autres travaux, l'un

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. 44, p. 77.

sur une nouvelle série de radicaux métalliques de la série grasse (1), l'autre sur l'huile de médicinier (2).

Il avait été chargé d'examiner les graines de cette plante, appartenant à la famille des euphorbiacées, et de faire connaître le parti qu'on en pourrait tirer dans l'intérêt de nos colonies, cette plante étant très abondante à la Martinique.

Les graines mondées lui ont fourni plus de 50 0/0 de leur poids d'une huile très douce, sans odeur, peu altérable, douée de propriétés purgatives. Elle pourrait entrer avantageusement dans la fabrication des savons, car, dans la saponification, elle donne un acide liquide analogue à l'acide oléique.

Indiquons seulement pour mémoire deux recherches moins importantes « sur l'acide palmitique obtenu du suif de mafurra » et sur la composition de la cire végétale extraite des graines du « brindonnier », l'un et l'autre en commun avec M. d'Oliveira Pimentel (3).

Nous arrivons maintenant à un grand mémoire à la fois théorique et industriel (4). Il a pour titre : « Étude comparative des divers moyens d'acidification des corps gras neutres. Théorie de la saponification alcaline. Formation des éthers.

A cette époque, en 1853, la transformation des corps gras neutres en acides gras, stéarique, oléique, pour la fabrication des bougies, n'était pas réalisée en grand avec économie, parce qu'on supposait nécessaire l'emploi d'une trop grande quantité d'alcalis.

Il était admis que, lorsqu'on traite une solution éthérée de stéarine par la potasse alcoolique, il se forme une combinaison directe de la matière grasse avec l'alcali et qu'il n'y a pas saponification. Bouis prouva qu'il se forme de la glycérine et de l'éther stéarique. Il étendit cette première observation et posa en fait que toutes les fois qu'on saponifie les matières grasses avec une dissolution alcoolique de potasse, inférieure à la quantité nécessaire pour que la saponification soit complète, il se forme de la glycérine et des éthers gras. Il explique pourquoi la formation des éthers sous l'influence des alcalis est si rapide, et comment, avec un seul équivalent de base, on produit l'acidification.

« Les matières grasses neutres, dit-il, pouvant être considérées comme formées par trois équivalents d'acide unis à un équivalent de glycérine, si l'on parvient à substituer à celle-ci un équivalent

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 39, p. 288.

(2) *Ibid*, p. 933.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 41 et t. 45.

(4) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 45.

XVIII BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

de base, on formera un sel neutre, et la moindre action suffira pour fixer de l'eau et mettre en liberté les deux autres équivalents d'acide. »

C'est à la suite de ces recherches que de Milly, dont il avait épousé la fille aînée, installa la saponification alcaline avec 2 ou 3 0/0 dans la fabrique des bougies de l'Étoile, dont il était propriétaire et directeur.

A l'exposition de 1855, la plus haute récompense fut donnée à de Milly pour cette découverte, qui fut de suite appliquée en Belgique, en Italie, en Espagne et en Russie. Ces travaux sur les acides gras l'occupèrent pendant près de dix ans; aussi ce n'est qu'en 1862 que Bouis, dont la situation de fortune était devenue brillante, grâce à ces découvertes, put reprendre ses premiers travaux sur les alcools gras. Il publia alors, en commun avec M. Carlet, une note sur la formation de l'alcool cénanthylique (1).

Tous ces travaux de Bouis sont liés ensemble, s'enchaînent étroitement. En partant de l'étude d'une huile pharmaceutique bien connue, il s'est élevé, échelon par échelon, à une découverte importante, celle du quatrième alcool connu. L'heureux résultat de ses recherches sur la saponification de l'huile de ricin l'a poussé à étudier celle des corps gras neutres; il produisit une véritable révolution dans une des branches de l'industrie les plus florissantes de notre pays.

Entre temps, il avait publié quelques observations sur le moyen de doser l'azote (2), quelques études analytiques sur les fers et les aciers (3).

Passons à une nouvelle série de recherches qu'il n'a abandonnées qu'avec la vie. Elles ont trait aux eaux minérales.

Leur origine remonte aux premières études de Bouis par une note « sur un gisement nouveau de sulfate de magnésie dans les carrières à plâtre de Fitou, département de l'Aude (4) ».

En même temps, il publia une relation d'une pluie de terre tombée dans le midi de la France et en Espagne (5).

Son second travail sur cette importante question a pour titre :

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 55.

(2) *Observations pratiques sur les dosages d'azote (Journal de Pharmacie et de Chimie, 1860).*

(3) *Études sur les fers et sur les aciers (Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. 52).*

(4) *Revue scientifique*, t. 14, p. 300.

(5) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 55.

« Sur la présence de l'acide borique dans les eaux thermales alcalines et sulfureuses d'Olette (Pyrénées-Orientales) (1). »

Ce sont les premières eaux de France dans lesquelles ait été constatée la présence de l'acide borique.

Depuis cette époque, il a été rencontré dans un grand nombre d'eaux minérales ou ordinaires. La sensibilité de la méthode préconisée par Bouis, les précautions qu'il a indiquées n'ont pas été étrangères à l'obtention de ce résultat général.

Deux mémoires (2) sont ensuite consacrés à l'étude des produits de la décomposition des roches sous l'influence des eaux thermales sulfureuses. L'auteur examine les différentes phases par lesquelles passent les roches soumises à l'action des eaux sulfureuses d'Olette. Elles perdent successivement les alcalis, elles absorbent de l'eau et elles finissent par fournir des silicates d'alumine hydratés (apophyllite, chabasie, mésotype, analcime, stilbite, et en général toutes les zéolithes) dont la composition est très voisine de celle des dépôts de l'Islande et de la Nouvelle-Zélande.

L'alumine et le fer se séparant, il reste de la silice remarquable par sa blancheur et sa porosité, et il s'en dépose souvent à l'état gélatineux ou en stalactites sur lesquelles on observe quelquefois des cristaux de quartz. Bouis invoque cet exemple comme venant à l'appui de la thèse des géologues, qui considèrent le quartz comme un produit de cristallisation aqueuse. Il fait ressortir la concordance entre les phénomènes volcaniques et ceux qu'on observe dans le voisinage des eaux sulfureuses.

Il étudie ensuite l'action de la vapeur de ces eaux sur les roches ainsi que les dépôts qu'elles forment en circulant dans les fissures. Il y a trouvé des blocs de sulfate de soude, d'alun potassique et d'alun ammoniacal. Il a fait voir que, dans ces circonstances, comme dans les phénomènes volcaniques, l'ammoniaque provient de l'air atmosphérique et non de l'eau elle-même.

Dans un autre mémoire (3) où le regretté défunt cherchait à se rendre compte des diverses hypothèses émises sur la formation des eaux sulfureuses, il s'est demandé s'il n'était pas possible de fournir à la science une donnée importante pour la détermination de la proportion d'ammoniaque contenue dans les eaux naturelles, et il termine par les conclusions suivantes :

1° Les eaux thermales sulfureuses ne contiennent pas la moindre

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 56.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 37 et t. 46.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 42.

trace d'ammoniaque, lorsqu'elles sortent directement des terrains granitiques (Olette, Amélie-les-Bains, la Preste, Vernet, etc.).

2° Les eaux sulfureuses dont la sortie n'a pas lieu directement du granit, et qui contiennent une proportion de chlorure et de sulfate de chaux plus forte que les eaux de la première série, renferment des proportions diverses d'ammoniaque (Eaux-Bonnes, Labassère).

3° Les eaux sulfureuses, émergeant des terrains bien moins anciens et dont l'origine doit être attribuée à la réaction des sulfates sur les matières organiques, contiennent des proportions notables d'ammoniaque (Engbien, Belleville-les-Thermes).

Ces expériences sur la présence ou l'absence de l'ammoniaque dans les eaux sulfureuses tendent à confirmer ce fait que si, pour un certain nombre, on peut admettre que leur sulfure provient de la décomposition des sulfates par les matières organiques, cette hypothèse est inapplicable aux véritables eaux sulfureuses, prenant naissance dans les terrains granitiques.

Les produits azotés et sulfurés des eaux sulfureuses ont été le sujet d'un travail de Bouis (1) dans lequel il établit que la matière azotée n'est pas la cause de l'onctuosité qu'on trouve à un si haut degré dans certaines de ces eaux. Il faut l'attribuer au sulfure alcalin : une eau peut, à volonté, perdre ou conserver la douceur et l'onctuosité tant recherchées par les baigneurs, suivant qu'elle sera refroidie à l'air ou dans des tubes circulant au milieu de l'eau froide. Il démontre par l'analyse que la barégine ou glairine n'est pas comparable, comme on le supposait, à l'albumine et à la gélatine, et que sa composition l'éloigne des matières protéiques.

Enfin, le traitement des sulfuraires par divers réactifs lui ayant prouvé que la quantité d'azote, loin de disparaître, augmente considérablement, il a donné l'explication de ce fait en constatant que ces matières sont le réceptacle d'animalcules microscopiques, dont les dépouilles ne sont pas attaquées par les alcalis.

Un tableau, reproduisant la composition comparée de la glairine et de la sulfuraire, termine ce mémoire.

On voit par ces citations que l'auteur n'avait pas seulement pour objectif de déceler la présence ou de déterminer la proportion de tel ou tel principe dans l'eau, mais bien d'éclaircir un point important de l'histoire naturelle du globe terrestre.

Un mémoire (2), lu à l'Académie de médecine en 1858, a clos la

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 44.

(2) Séance du 24 août 1858.

série de ces recherches générales sur les eaux. Nommé chef des travaux chimiques à cette académie, il a publié jusqu'à ces dernières années, dans le bulletin de cette compagnie, l'analyse d'un grand nombre d'eaux minérales qu'il serait sans intérêt d'énumérer ici. Enfin son dernier travail est une transition entre ses travaux précédents et les recherches toxicologiques auxquelles il devait se livrer à partir de 1859, époque à laquelle il fut nommé par le concours professeur agrégé à l'École de pharmacie.

Ce mémoire a pour titre : *De l'iode dans les eaux*. La question était fort controversée. Il prouva sans réplique que l'iode existe toujours dans l'eau tombée à Paris et dans la plaine Saint-Denis, et il émet l'opinion que l'iode s'y trouve en combinaison avec une substance organique. Il mit à profit certaines réactions très sensibles, et notamment celle du perchlorure de fer, qui chasse l'iode de ses combinaisons, sans agir sur les bromures et les chlorures, et qui permet de déceler l'iode dans des produits solides ou fortement colorés.

C'est dans cette nouvelle période et pour sa thèse d'agrégation qu'il publia une étude très importante de l'empoisonnement par les gaz et une *Chimie légale*, qui constitue la deuxième partie du *Manuel de médecine légale*, de Briand et Chaudé.

Citons encore un procédé de recherche de l'acide chlorhydrique dans les cas d'empoisonnement, qui repose sur l'addition de chlorate de potasse à la liqueur suspecte. Un mélange de chlorate de potasse et de chlorure alcalin n'attaque pas une lame d'or, même sous l'influence de la chaleur, tandis que ce métal est rapidement chloruré, s'il existe la moindre trace d'acide chlorhydrique dans la liqueur (1) ; il se proposait de rechercher par ce moyen la présence de l'acide chlorhydrique dans le suc gastrique de différents animaux.

Telles sont les recherches de chimie que l'on doit à Bouis ; elles ont nécessité de sa part un travail incessant, car, d'une extrême discrétion lorsqu'il s'agissait de demander une place ou un titre, il ne put abandonner que tardivement ses fonctions d'importance moyenne. De plus, il prit une part active à la rédaction du *Dictionnaire de Chimie de Wurtz*. Ce n'est qu'en 1864 qu'il obtint la place d'essayeur des monnaies, en 1865 qu'il fut nommé à un cours d'analyse chimique à l'École centrale, et en 1868 qu'il fut élu à la chaire de Pharmacie de Paris, autour de laquelle se pressait un auditoire aussi nombreux que sympathique.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 73, p. 1109.

L'Académie de médecine, qui l'avait porté plusieurs fois sur la liste de la section de chimie et de physique, lui ouvrit ses portes en 1876. Nul n'a rendu des services plus signalés à cette savante compagnie, parce qu'il lui était attaché depuis l'année 1860 comme chef des travaux chimiques et qu'il y avait réorganisé le service des eaux minérales.

Il était chevalier de la Légion d'honneur, officier de l'ordre portugais de la Conception, membre de la Société d'encouragement et de la Société de pharmacie, etc.

Bouis a connu les difficultés de l'existence ; il a lutté et il les a vaincues.

Il a vu tardivement la fortune lui sourire ; il est devenu l'un des heureux du monde, et il aurait pu, comme tant d'autres le font, se reposer.

Habitué au travail, il ne l'a pas voulu et est mort sur la brèche, remplissant chaque matin le travail peu intéressant, pénible même, de l'essayeur avec autant de scrupule que de régularité, toujours égal de caractère, toujours affable malgré les douleurs qui le faisaient cruellement souffrir. La richesse n'avait en rien altéré la simplicité et la douceur qui étaient les traits dominants de sa nature ; accomplir son devoir, concilier la justice et la bonté, telle est la caractéristique de la vie de Jules Bouis.

Nous connaissons maintenant l'homme ; quant au savant, ses recherches de chimie, ses travaux industriels, l'enseignement clair et substantiel qu'il a donné, soit à l'École de pharmacie, soit à l'École centrale, pendant de longues années et avec un plein succès, lui assurent une place des plus honorables dans l'histoire de la science et de l'industrie.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 26 NOVEMBRE 1886.

Présidence de M. DE CLERMONT.

Sont nommés membres résidants : MM. L. BULLIER, 86, boulevard de Port-Royal, et DE BOISSIEU, 56, boulevard Saint-Germain ; membre non résidant : M. WILLEY THOMAS, à Philadelphie.

Est présenté comme membre résidant : M. SAINT-PIERRE, présenté par MM. HANRIOT et BOUVEAULT.

M. le Président consacre, au début de la séance, quelques paroles à la mémoire de M. Bouttlerow, mort récemment, et rappelle la part active qu'il a prise aux travaux de la Société pendant son séjour à Paris.

M. CH. COMBES soutient que l'application de la loi de Dulong et Petit, faite par M. Gibbs dans sa théorie de la dissociation des mélanges gazeux, est légitime. Cette loi est très exactement vérifiée pour les gaz assez voisins de l'état parfait. M. Combes cite, à l'appui, les ouvrages de MM. Jamin, Gariel, Moutier, et donne une série de nombres extraits du Dictionnaire de Wurtz. Pour l'acide carbonique, la chaleur spécifique entre 10 et 200° s'approche déjà très près de la valeur théorique.

M. Combes montre que la formule de M. Le Chatelier a le tort de contenir une fonction que l'expérience ne peut atteindre, et que sa démonstration s'appuie sur l'existence d'une loi expérimentale dont la généralité et l'exactitude ne sont pas suffisamment démontrées. Il préfère la théorie de M. Gibbs, parce que les formules auxquelles elle conduit, déduites des seuls principes de la thermodynamique, sont plus générales ; d'ailleurs, elles représentent les

faits avec une exactitude suffisante dans le cas des mélanges gazeux, cas où le calcul peut être conduit jusqu'au bout.

M. LE CHATELIER ne peut admettre, malgré les autorités invoquées par M. Ch. Combes, que la loi de Dulong et Petit s'applique aux gaz. En s'en tenant aux chiffres donnés par M. Combes, les écarts atteignent 40 0/0 de la valeur de la chaleur spécifique de l'hydrogène. On ne saurait donc mettre une semblable loi sur le même pied que celles de Mariotte et de Gay-Lussac, dont les écarts ne dépassent généralement pas 1 0/0.

M. Le Chatelier n'a jamais eu la prétention d'avoir trouvé la loi des tensions de vapeurs saturées, due à Clapeyron, et appliquée il y a quinze ans aux phénomènes de dissociation par M. Moutier. Il persiste à trouver sa formule relative aux mélanges gazeux plus simple et plus exacte que celle de M. Gibbs ; le seul coefficient L qui entre dans cette formule, et qui représente la chaleur latente de réaction, est, contrairement à l'avis de M. Combes, parfaitement déterminable par l'expérience. La différence des deux formules provient simplement de ce que M. Gibbs s'est servi de la loi de Dulong et Petit.

M. LE CHATELIER présente un thermomètre destiné à la mesure des températures élevées. Cet appareil consiste en un couple thermo-électrique platine pur et platine rhodié à 10 0/0, relié à un galvanomètre apériodique de MM. Desprez et d'Arsonval. Les incertitudes sur la mesure des températures ne dépassent pas 5°, c'est-à-dire sont bien inférieures à celles qui proviennent de la détermination des points fixes employés pour la graduation (fusion de l'or, etc.). Les mauvais résultats obtenus jusqu'ici avec les couples thermo-électriques provenaient de l'emploi de fer ou de palladium, métaux qu'il est impossible d'obtenir suffisamment homogènes.

M. LINDER, en faisant réagir divers alcools de la série grasse sur le chlorure double d'or et de phosphore qu'il a précédemment décrit, a obtenu divers composés auro-organiques intéressants.

M. MAUMENÉ a appliqué sa méthode de déshydratation aux aluns. L'alun de potasse contiendrait, non pas 24 équivalents d'eau, mais 28,73, ce qui représenterait un poids égal à celui de l'alun anhydre, ce qui est d'accord avec les indications de sa théorie.

M. MAQUENNE indique les principales constantes physiques de l'inosite. Elle fond à 217° (non corr.) et bout vers 319°. Elle est volatile et peut être distillée dans le vide, mais elle se colore et se décompose lorsqu'on la chauffe à la pression ordinaire. Son poids moléculaire, déterminé par les méthodes cryoscopiques, est de 180.

Elle est peu soluble à froid et est sans action sur la lumière polarisée. L'auteur pense qu'elle est inactive par constitution et non par compensation.

M. FRIEDEL présente une note de M. TAFPE, relative à la recherche et au dosage de l'acide salicylique dans les matières alimentaires, et une de M. DIRWELL, qui traite d'un mode rapide de séparation de l'or et du platine d'avec l'antimoine, l'arsenic et l'étain.

SÉANCE DU 10 DÉCEMBRE 1886.

Présidence de M. DE CLERMONT.

Est nommé membre résidant : M. SAINT-PIERRE, boulevard Henri IV.

Sont présentés pour devenir membres : résidant, M. BÉHAL, pharmacien en chef de l'hôpital Bichat, présenté par MM. Friedel et Grinner; non résidant : M. QUANTIN, répétiteur à l'école de Grignon (Seine-et-Oise), présenté par MM. Lemoine et Millot.

M. EFFRONT indique un nouveau procédé de dosage du maltose, du glucose et du lévulose en présence des dextrines. L'hypochlorite de sodium et l'ammoniaque détruisent les sucres sans attaquer les dextrines. Il suffit donc de prendre les pouvoirs rotatoires, avant et après l'action de ce réactif, pour pouvoir doser la quantité de sucre qui existait dans la liqueur. Ce procédé peut être appliqué à la détermination de l'amidon dans les grains. L'erreur que l'on peut commettre ne dépasse pas 2 0/0; elle est donc beaucoup plus faible que celle que donnait l'ancien procédé par les acides dilués.

M. BÉHAL, en traitant l'aldéhyde caprylique bouillant à 171° (extraite de l'huile de ricin), par le perchlorure de phosphore, a obtenu le chlorure d'octylidène; la potasse alcoolique l'attaque à 150° en donnant le caprylidène. Cet hydrocarbure s'unit avec l'acide sulfurique lorsqu'on les mélange lentement, et la combinaison, additionnée de glace, puis neutralisée par le carbonate de sodium, fournit un hydrate $C^8H^{16}O$, liquide incolore, d'odeur forte, bouillant à 171°, qui ne réduit ni les sels d'argent, ni les sels cuivreux, et qui se combine avec le bisulfite de sodium. L'oxydation par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique le convertit en acide acétique et acide caproïque.

M. MAUMENÉ présente à la Société un alliage formé de 73 parties de cuivre, 19 de platine et 7,43 de fer, obtenu par fusion de ces trois métaux et qui paraît homogène. Il fait hommage à la Société d'un opuscule résumant les principes de sa théorie générale.

M. MAUMENÉ présente ensuite un malaxeur permettant d'obtenir

le mélange immédiat des dissolutions. Il montre que cet appareil peut rendre des services lorsque, dans une réaction, le corps qui se produit est décomposé par un excès, même momentané, d'un des corps réagissants; il permet en outre de produire des précipités homogènes et d'une grande finesse. Ainsi l'hyposulfite de baryte préparé dans cet appareil forme un précipité très fin et très homogène, tandis qu'on l'obtient grenu par le mélange des deux solutions.

M. LE CHATELIER montre, en s'appuyant sur un grand nombre d'exemples numériques, que les chaleurs latentes obéissent à une loi analogue à celle des chaleurs spécifiques : *Les quotients des chaleurs latentes de vaporisation ou de dissociation rapportées à la volatilisation d'un poids moléculaire de gaz, par la température absolue correspondant à une même tension* (1 atmosphère par exemple), *viennent se grouper autour de deux nombres constants exactement doubles l'un de l'autre, et qui sont $\frac{2,4}{1000}$ et $\frac{4,8}{1000}$.* Les écarts en plus ou en moins du nombre moyen peuvent s'élever à 15 0/0 de la valeur de ce dernier, c'est-à-dire qu'ils sont bien inférieurs à ceux que présente la loi des chaleurs spécifiques appliquée aux gaz et vapeurs. Cette loi se vérifie dans toute l'échelle des températures depuis -80° , point d'ébullition de l'acide carbonique, jusqu'à $+100^{\circ}$, point de dissociation de l'oxyde d'iridium.

M. MAUMENÉ fait observer que, parmi les corps dont M. Le Chatelier vient de parler, il en est au moins deux dont la tension de dissociation ne peut être considérée comme relative à une espèce unique.

Le premier est l'hydrate de chlore. Il y a au moins deux hydrates. M. Ditté les a signalés, M. Maumené en a donné l'analyse.

Le second est le carbonate de chaux. Depuis les expériences de M. Raoult, il existe au moins quatre carbonates (tous absolument conformes à la théorie générale Maumené comme les deux hydrates de chlore et tous les corps possibles). La tension de dissociation est relative à ces quatre composés formés à des températures peu éloignées et ne peut se prêter à un calcul simple.

M. CAUSSE annonce à la Société les premiers résultats de ses recherches sur l'action des phénols sur les aldéhydes en présence d'acide sulfurique étendu. L'aldéhyde et la résorcine donnent naissance à une substance jaune, bien cristallisée, ayant pour formule $C^{14}H^{14}O^4$. Il a obtenu en outre, en faisant varier les conditions de concentration des liqueurs, des cristaux incolores dont l'étude fera l'objet d'une prochaine communication.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 1. — Nouvelle méthode pour doser l'amidon et différentes espèces de sucre ; par le Dr J. EFFRONT,**Membre de la Société chimique de Paris.**

Le dosage exact de la dextrine dans un liquide contenant du sucre et surtout le dosage de l'amidon dans les grains, d'après les procédés actuellement en usage, est une opération excessivement difficile sinon impossible. Ainsi que l'on sait, on détermine l'amidon, dans un liquide ou dans une fécule, en le transformant en dextrose et en dosant ce dernier. Cette transformation s'effectue soit par le traitement, sous pression, de l'amidon avec l'acide sulfurique à 1 ou 2 0/0, soit, d'après la méthode Sachsse et Mercker, par l'ébullition, pendant deux à trois heures, avec de l'acide chlorhydrique de 1,125 de densité. Si la transformation, par les acides, de l'amidon en dextrose s'accordait avec les calculs théoriques, 9 parties d'amidon devraient donner 10 parties de dextrose. Or il se trouve qu'en réalité, cette proportion est bien loin d'être constante.

Soxhlet, qui opérait avec l'acide sulfurique, a trouvé, après quatre ans d'expériences, que le rendement moyen était de 10 parties de sucre pour 9,4 p. d'amidon. En opérant avec l'acide chlorhydrique, Sachsse a trouvé que 92 parties d'amidon donnaient 100 parties de sucre. L'erreur, qui est inhérente à cette méthode de doser l'amidon et qui provient de la destruction du sucre par l'acide, s'élève parfois jusqu'à 3 0/0 de la totalité d'amidon trouvée. Elle devient encore plus considérable, si l'on emploie la méthode de transformation par l'acide pour déterminer l'amidon dans les grains crus et la drèche. Dans ce cas, on obtient quelquefois un surplus d'amidon qui s'élève à 20-30 0/0, phénomène qui s'explique par la transformation des corps gommeux et de la cellulose en sucre.

Dans l'Assemblée générale des distillateurs d'alcool, en Allemagne, Soxhlet a émis l'avis que le seul moyen d'analyser la drèche est de la transformer, à une température de 60°, en sucre et dextrine à l'aide de la diastase. En outre, il a constaté lui-même que par ce moyen on obtient une détermination approximative, l'analyse exacte étant impossible.

Pour analyser les céréales, M. le professeur Mercker a employé

le procédé Dubrunfaut-Cuisinier, d'après lequel la totalité de l'amidon contenue dans les grains crus est transformée en maltose et dextrine. Ce procédé, qui est de récente date, a déjà rendu de grands services; mais il n'est pas sans défaut, étant donné que, si l'amidon est transformé en maltose et dextrine à l'aide de la diastase, la transformation de cette dernière en glucose s'effectue par l'acide. En conséquence, la même erreur vient à se produire comme dans le cas que nous avons signalé plus haut.

Parmi les méthodes pour doser la dextrine, il faut encore mentionner le dosage par la fermentation du sucre. Dans une solution contenant de la dextrine et du sucre, on fait fermenter ce dernier et, par la différence de densité de la solution avant et après la fermentation, on juge de la quantité de dextrine qu'elle renferme. Seulement, cette méthode exige l'emploi d'une très bonne levure et les derniers restes du sucre fermentent très difficilement.

En général, les méthodes pour doser l'amidon et les sucres actuellement employées présentent toutes le défaut d'être trop lentes, compliquées et peu exactes. C'est ce qui me fait croire que je rendrai un service aux chimistes employés aux brasseries, aux distilleries et aux glucoseries, en livrant à la publicité la mienne.

On sait que la dextrine et les sucres possèdent un pouvoir rotatoire différent et qu'en même temps ces derniers sont plus facilement attaqués par les réactifs chimiques que la première. En me basant sur ce fait, je suis arrivé à la conclusion que, si, dans une solution contenant de la dextrine et des sucres, ces derniers pouvaient être détruits au moyen d'un réactif quelconque sans que la première fut attaquée, on pourrait facilement déterminer la dextrine d'après la différence de rotation avant et après la destruction des sucres. J'ai réussi à réaliser ce but en traitant successivement le liquide à essayer par l'ammoniaque, l'hypochlorite de soude et l'acide chlorhydrique. Traités par de l'ammoniaque bouillante, le sucre interverti, le glucose et le maltose sont en majeure partie détruits. On n'en décompose le reste qu'après avoir chassé l'ammoniaque et ajouté au liquide de l'hypochlorite de soude.

La dextrine n'est pas attaquée dans ces conditions, et conserve tout son pouvoir rotatoire.

MÉTHODE. — 1° On ramène le liquide à une concentration telle qu'il contienne 4 à 9 0/0 de sucre et on observe son pouvoir rotatoire.

2° 10 centimètres cubes de ce liquide sont mêlés avec 10 centimètres cubes d'ammoniaque à 22° Baumé et 5 centimètres cubes d'eau. Le tout est mis dans un flacon de 300 centimètres cubes bien

bouché (le bouchon doit être attaché au col par une ficelle). Le flacon est porté dans l'eau froide que l'on chauffe et qu'on fait bouillir pendant quarante minutes. Après l'avoir laissé refroidir, on verse le contenu dans un ballon à long col, dans lequel le liquide est concentré à 5 à 8 centimètres cubes.

3° Le liquide concentré est refroidi et versé dans un verre plongé dans de l'eau froide. Après y avoir ajouté 10 centimètres cubes d'hypochlorite de soude (à 7 à 8 0/0 de chlore actif), on agite le liquide et on y ajoute encore 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. On verse le mélange dans un cylindre gradué et on amène le volume, par addition d'eau, à 25 centimètres cubes (1).

4° On observe le pouvoir rotatoire de ce liquide en tenant compte de ce que son volume a augmenté dans le rapport de 1 à 2 et demi (2).

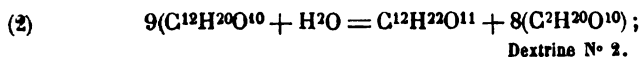
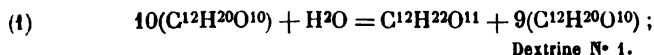
Dans mes expériences, j'ai employé, pour observer le pouvoir rotatoire de la dextrine et du sucre, le saccharimètre Soleil et tous les calculs ont été effectués d'après les données suivantes :

100 grammes de maltose par litre montrent un pouvoir rotatoire de 126° Soleil dans un tube de 20 centimètres cubes..... $[\alpha]_D = 136.4$.

100 grammes de glucose par litre montrent un pouvoir rotatoire de 48° Soleil dans un tube de 20 centimètres cubes..... $[\alpha]_D = 51.9$.

100 grammes de dextrine par litre montrent un pouvoir rotatoire de 182° Soleil dans un tube de 20 centimètres cubes..... $[\alpha]_D = 197.1$.

D'après Brown et Héront, la transformation de l'amidon s'effectue suivant les équations :



(1) Par le traitement avec l'hypochlorite de soude et l'acide chlorhydrique, il se forme une mousse très persistante qui empêche de mesurer exactement le volume du liquide. Une baguette de verre, trempée dans l'alcool amylique et approchée de la mousse, la fait disparaître momentanément.

(2) Après le traitement, le liquide devient parfaitement limpide et, pour observer la rotation, on peut se servir d'un tube de quarante centimètres cubes.

Cette manière de voir laisse supposer l'existence de neuf dextrines différentes dont le pouvoir rotatoire, d'après les auteurs, diminue graduellement, de telle sorte que, si l'amidon soluble a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 216^\circ$, l'achrodextrine α possède un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 195^\circ,4$ et la dernière dextrine qui se rapproche du maltose, $[\alpha]_D = 156^\circ,3$. Ce fait est d'une grande importance pour nous, attendu que nous déterminons la dextrine d'après le pouvoir rotatoire qu'elle possède après la destruction des sucres, tout en supposant que nous avons affaire à *une seule* et même dextrine dont le pouvoir rotatoire reste toujours constant $[\alpha]_D = 218^\circ$.

Pour me rendre compte si les dextrines qui se produisent dans les différentes phases de la formation du maltose possèdent effectivement différents pouvoirs rotatoires et en même temps pour étudier mon procédé, j'ai fait l'expérience suivante :

Je fais un empois avec 500 grammes d'amidon et, après l'avoir refroidi à 50° , j'y ajoute 250 centimètres cubes d'infusion de malt représentant 50 grammes de malt, et une quantité d'eau suffisante pour porter le volume du mélange à 5 litres. Le liquide est abandonné au bain-marie à une température constante de 50° . Je prélève périodiquement des échantillons dans lesquels je détruis la diastase par une rapide ébullition et j'ajoute au liquide de l'eau jusqu'à un volume déterminé. Je divise le liquide obtenu en trois portions. Dans la première portion, je détermine la dextrine et le maltose au moyen de la réaction de l'hypochlorite de soude et de l'ammoniaque : une autre portion du liquide est abandonnée à la fermentation en vue de doser le maltose d'après la quantité d'alcool obtenue. Enfin, dans la troisième portion, le maltose et la dextrine sont transformés, au moyen de l'acide chlorhydrique faible, en glucose, et d'après la quantité de ce dernier on calcule la teneur en amidon du liquide.

Voici les résultats de l'analyse de 8 échantillons, prélevés dans un espace de temps variant de quinze à quatre-cent-cinquante minutes, sur le liquide abandonné au bain-marie à 50° et analysés d'après ma méthode :

NUMÉROS des échantillons.	ESPACE de temps après lequel l'échantillon est prélevé.	POUVOIR rotatoire.	POUVOIR rotatoire observé après le traitement du liquide.	DEXTRINE trouvée par litre de liquide.	MALTOSE (*) trouvée par litre de liquide.
	minutes	°	°		
1.....	15	113,9	40,5	22.25	57.96
2.....	25	112,5	35,6	19.56	60.74
3.....	35	111,9	33,5	18.4	61.93
4.....	50	111,5	32,5	17.85	62.41
5.....	65	110	30	16.48	63.2
6.....	125	109,7	25,4	13.95	66.6
7.....	225	108,3	21	11.53	69.0
8.....	450	105,4	9,1	5.	76.1

(*) La quantité de maltose est calculée d'après la diminution du pouvoir rotatoire du liquide, déduction faite de celui de l'infusion de malt qui se monte, dans notre cas, à 0°,36 par litre.

Le tableau suivant indique : 1° la quantité d'amidon calculée d'après les quantités de dextrine et de maltose du tableau précédent ; 2° la quantité de maltose calculée d'après la quantité d'alcool obtenue par la fermentation des mêmes échantillons ; et 3° la quantité d'amidon calculée d'après la quantité de glucose obtenue par l'inversion de ces échantillons.

NUMÉROS des échantillons.	AMIDON TOTAL calculé d'après la dextrine et le maltose, obtenus par litre.	MALTOSE calculé d'après l'alcool.	AMIDON TOTAL trouvée par inversion.
1.....	77.45	57.2	»
2.....	77.10	60.4	»
3.....	77.08	61.4	»
4.....	76.96	62.7	»
5.....	76.85	62.8	»
6.....	77.04	65.9	»
7.....	76.90	68.4	76.45
8.....	77.00	75.7	»

On voit que les quantités d'amidon trouvées d'après les deux méthodes sont à peu près les mêmes. La dextrine a par conséquent le même pouvoir rotatoire pendant toute la durée de la saccharification, pouvoir rotatoire qui est $[\alpha]_j = 218^\circ,4$. Des expériences analogues, dans lesquelles la température et la densité du liquide étaient variées, ont donné les mêmes résultats. Seulement,

je ferai remarquer qu'en opérant sur un liquide de forte densité ou en prolongeant la durée de la saccharification, il se forme une petite quantité de glucose qu'il faut prendre en considération dans les calculs définitifs.

Dosage de l'amidon dans la fécule et les grains crus. — Pour doser l'amidon dans la fécule et les grains crus, Dubrunfaut employait la méthode suivante :

3 grammes de fécule ou de grains réduits en poudre étaient broyés dans un mortier avec 50 centimètres cubes d'acide sulfurique à 40° Baumé. La fécule ou les grains étant complètement dissous, la dissolution était filtrée et soumise à l'examen dans le saccharimètre. D'après le pouvoir rotatoire qu'elle montrait, on calculait la teneur des substances employées en amidon. On effectuait les calculs en partant du principe que 100 grammes d'amidon soluble possèdent un pouvoir rotatoire de 177°,6 Soleil.

Je ne sais pas si ce procédé a été publié quelque part. Toujours est-il qu'il est très peu connu. Son côté faible consiste en ce que l'acide forme, avec la fécule et surtout avec les grains, des grumeaux, ce qui réduit nécessairement le rendement en amidon. Je citerai quelques expériences à l'appui. Une fécule qui montrait 78 0/0 d'amidon par la transformation en glucose n'en a donné que 76,5 0/0 par le traitement avec l'acide sulfurique. Une autre, qui contenait 75 0/0 d'amidon, en a donné 77,14 0/0 par la méthode Dubrunfaut. Une troisième fécule, qui contenait 72 0/0 d'amidon, en a donné 69,8.

Comme on voit, la différence s'élève jusqu'à 2 0/0 du rendement total en amidon. Dans le cas de l'analyse des grains crus d'après la méthode Dubrunfaut, cette différence va encore plus loin. Un maïs qui contenait 60 0/0 d'amidon, étant traité par l'acide sulfurique, présentait un pouvoir rotatoire correspondant à 55 0/0 d'amidon.

J'ai obtenu de bien meilleurs résultats par la méthode Dubrunfaut en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique et en opérant de la manière suivante :

5 grammes d'amidon et 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré sont placés dans un petit mortier et agités jusqu'à complète dissolution, qui survient au bout de six à huit minutes. La dissolution est versée dans une quantité d'eau froide suffisante pour former 200 centimètres cubes. Après avoir été filtré, le liquide a présenté un pouvoir rotatoire de 34°,7, ce qui correspond à 78,1 0/0 d'amidon. Par la transformation en glucose, le même échantillon a donné 77,92 0/0 d'amidon. Abandonné pendant trois heures à une température de 14°, le liquide a présenté le même

pouvoir rotatoire. Il en résulte qu'après l'addition de l'eau à la solution, l'amidon ne s'était pas transformé en sucre.

Un autre échantillon qui donnait 79,7 0/0 d'amidon par la saccharification avec du malt, a manifesté, pour 200 centimètres cubes, un pouvoir rotatoire qui correspondait à 79,7 0/0 d'amidon. Mais, dans le cas de grains crus, l'analyse donne des résultats moins exacts : 5 grammes de maïs en poudre, qui donnaient par la saccharification avec du malt une quantité de sucre correspondant à 61°,34 0/0 d'amidon, étant abandonnés pendant une demi-heure avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et dilués à 200 centimètres cubes, ont présenté un pouvoir rotatoire de 27°, qui correspondait à 60,8 0/0 d'amidon.

Pour l'analyse des grains, on est obligé de laisser la poudre en contact avec l'acide concentré au moins pendant une demi-heure, vu que l'amidon contenu dans les grains se dissout plus difficilement que celui contenu dans la fécule. Dans ces conditions, la transformation d'une petite quantité d'amidon en glucose est inévitable. Mais l'erreur qui provient de cette source sera toujours moins considérable que celle déterminée par la dissolution incomplète de l'amidon dans l'acide. Voici quelques expériences sur la saccharification à froid de l'amidon dans l'acide chlorhydrique.

5 grammes de fécule broyés, avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et étendus à 200 centimètres cubes, présentaient un pouvoir rotatoire de 35°,4, ce qui correspondait à la teneur en amidon de la fécule.

5 grammes de la même fécule, abandonnés avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et après avoir été dilués à 200 centimètres cubes, présentaient :

Au bout de 20 minutes, un pouvoir rotatoire de.....	35°,1
— 30 —	34,6
— 1 heure	34,2
— 2 —	33,5
— 3 —	32,4

Ce décroissement du pouvoir rotatoire de la dissolution à la suite de son abandon avec de l'acide chlorhydrique concentré est dû sans doute à la formation du glucose. Pour la fécule, comme je l'ai déjà dit plus haut, cinq à huit minutes suffisent pour que son amidon se dissolve complètement dans l'acide. Mais, pour les grains crus, la marche de l'opération est tout autre.

5 grammes de maïs réduit en poudre, abandonnés avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et dilués au bout

de cinq minutes à 200 centimètres cubes, présentaient un pouvoir rotatoire de $23^{\circ}4$.

Dilués et traités de la même manière, 5 grammes de maïs présentaient :

Au bout de 10 minutes, un pouvoir rotatoire de.....	24,8
— 20 — — —	25,8
— 30 — — —	27
— 1 heure — — —	27,1
— 2 — — —	27,8

On voit que, dans les grains crus, l'acide ne dissout l'amidon que d'une manière très lente et, bien que celui-ci soit en partie transformé en glucose, l'accroissement du pouvoir rotatoire dû à la dissolution de nouvelles portions d'amidon l'emporte sur le décroissement déterminé par la formation du sucre. L'expérience sur la fécule nous a montré qu'abandonné au delà de trente minutes avec l'acide chlorhydrique, l'amidon commence à perdre considérablement de son pouvoir rotatoire. C'est pourquoi je crois utile, dans le cas de l'analyse des grains crus, de ne pas les abandonner avec l'acide chlorhydrique concentré au delà de trente minutes. L'erreur que l'on commet dans l'analyse des grains d'après cette méthode s'élève à 2 à 3 0/0 d'amidon ; mais cette méthode est toujours bonne pour déterminer sommairement la composition d'un produit commercial.

Quand il s'agit de doser l'amidon dans les grains crus et les pommes de terre d'une manière aussi exacte que possible, je le transforme en dextrine et maltose à l'aide du malt et par la pression et je le traite par l'ammoniaque et l'hypochlorite de soude. Je donne ici les résultats de quelques analyses effectuées d'après ma méthode et vérifiées d'après celle de M. Mercker publiée par lui dans son « *Handbuch der Spiritusfabrication*, 4^e édition ».

Voici comment on opère d'après la méthode Mercker :

On fait un empois avec 3 grammes de grains en poudre en les faisant bouillir pendant vingt minutes avec 50 centimètres cubes d'eau. On le laisse refroidir à 78° , on y ajoute 5 centimètres cubes d'extrait de malt (100 grammes de malt vert pour 500 centimètres cubes) et on maintient pendant vingt minutes la température du mélange à 70° pour favoriser la liquéfaction de l'amidon. Ensuite, on y ajoute 5 centimètres cubes d'acide tartrique à 1 0/0, on porte le vase fermé par un couvercle métallique dans l'appareil Soxhlet et on le chauffe pendant une demi-heure à 3 atmosphères. Après avoir laissé refroidir le vase, on le place dans un bain d'eau

chauffé à 70° et on traite le contenu par 5 centimètres cubes d'extrait de malt. Au bout de vingt minutes, la totalité de l'amidon est dissoute, on verse le contenu du vase dans un ballon de 250 centimètres cubes, on le filtre au bout d'un quart d'heure et on en traite 200 centimètres cubes par 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de 1,125 de densité de la manière que l'on sait. Après deux heures d'ébullition, cette opération est terminée et le liquide interverti est placé dans un flacon de 500 centimètres cubes et neutralisé par de la soude ou de la potasse caustique. On y ajoute de l'eau jusqu'au trait marquant 500 centimètres cubes et on emploie 50 centimètres cubes du liquide formé pour réduire la solution de Fehling. Ces 50 centimètres cubes correspondent à 0,24 grammes de la substance employée pour l'analyse.

Pour pouvoir comparer les résultats de mes analyses avec ceux des analyses effectuées d'après la méthode Mercker, j'opère, dans mes analyses, exactement de la même manière jusqu'au moment où le mélange de maltose et de dextrine est transformé, d'après la méthode Mercker, en glucose par l'acide. Au lieu de poursuivre cette opération, je prends le pouvoir rotatoire du liquide, et, après avoir détruit le sucre, j'obtiens des données précises pour les quantités de sucre et de dextrine, ce qui permet de calculer la teneur en amidon des grains.

Voici quelques analyses comparatives (1) :

NOMBRES des analyses.	NATURE de la sub- stance.	POUVOIR rotatoire.	POUVOIR rotatoire après le traite- ment.	MALTOSE par litre.	DEXTRINE par litre.	DEXTRINE totale dans le liquide par litre. (*)	TENEUR en amidon de la substance pour 100.	TENEUR en amidon de la substance, d'après la méthode Mercker, pour 100.
1.....	Maïs.	45	12.6	25.24	6.92	30.82	61.64	59.8
2.....		48,2	13.3	27.28	7.30	33.14	66.38	64.7
3.....		48	17	24.2	9.34	32.26	64.52	63.1
4.....	Orge.	47,4	18.1	22.83	9.94	31.57	63.14	62.4

(*) Calculée d'après la quantité de maltose et de dextrine.

On voit que, dans l'analyse par la méthode Mercker, on obtient, avec la même substance, moins d'amidon que d'après la

(1) Pour mes analyses, j'ai pris cinq grammes de substance au lieu de trois grammes employés par M. Mercker et j'ai prolongé la durée de la saccharification. Le volume du liquide obtenu était porté à cent centimètres cubes.

mienne, ce qui provient de ce que, dans le premier cas, une portion de l'amidon est transformée par l'acide en glucose.

Mais si mes chiffres s'approchent de la vérité, si l'erreur de l'analyse ne dépasse pas 0,2 à 0,4 0/0, il n'en est pas moins vrai que ces chiffres ne donnent pas la véritable teneur en amidon, et cela pour les raisons suivantes :

1° Pour transformer les grains en dextrine et maltose, on est obligé d'employer une pression. Or, il est prouvé que, dans ces conditions, les matières ligneuses des grains se transforment partiellement en sucre ;

2° Le sucre lui-même est en partie détruit par l'action de la pression.

C'est ainsi que l'emploi de la pression tend, d'une part, à produire un surplus de sucre, et, d'autre part, à détruire une portion du sucre déjà formé. Ces deux tendances concourent à rendre inexacts les résultats de l'analyse. M. le professeur Mercker a trouvé que, si on opère sur un liquide faiblement acidulé, la pression ne détruit pas le sucre. Ce fait, je l'ai bien mis à profit dans ma méthode d'analyse, et l'erreur qui provient de la destruction du sucre s'en trouve écartée. Mais il reste encore l'autre source d'erreur, la production d'un surplus de sucre, source d'erreur qui rend inexacts les résultats de mes analyses dans les limites que j'ai indiquées plus haut.

En terminant, je ferai observer que ma méthode peut être aussi appliquée au dosage de la dextrine, de l'inuline, du sucre de canne, du glucose et du maltose, dans un liquide contenant toutes ces substances à la fois. Je me propose d'y revenir dans un autre travail que je soumettrai à la Société.

**N° 2. — Recherches sur le sulfure d'antimoine ;
par M. BERTHELOT.**

L'étude des actions réciproques entre l'oxyde, le sulfure, le chlorure d'antimoine, d'une part ; et, d'autre part, l'eau, l'acide sulfhydrique et l'acide chlorhydrique, ainsi que celle des composés secondaires : oxychlorures, sulfochlorures, oxysulfures, hydrates, chlorhydrates, sulfhydrates, susceptibles de se former dans le cours de ses réactions, sont des plus intéressantes pour la statique chimique. Il est d'autant plus nécessaire d'en aborder le détail, que toute théorie exacte repose sur la connaissance des composés réels que l'expérience constate dans les réactions effectives. J'avais touché ce sujet, il y a quelques années ; il m'a paru utile de l'ap-

profondir davantage. Je m'attacherai d'abord à la mesure de la chaleur de formation du sulfure d'antimoine, sous ses divers états, et à celle des corps qui s'y rattachent, celles des chlorures et des oxychlorures ayant été déterminées par M. Thomsen et par M. Guntz.

PREMIÈRE PARTIE. — *Chaleur de formation du sulfure d'antimoine orangé.*

J'ai exécuté la mesure de cette quantité en prenant comme point de départ le protochlorure cristallisé et en admettant pour sa chaleur de formation :



J'ai transformé ce corps en sulfure par trois méthodes différentes, savoir :

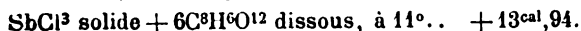
1° En traitant sa dissolution dans l'acide tartrique par une solution aqueuse d'acide sulfhydrique ;

2° En traitant sa dissolution chlorhydrique, convenablement dosée, par le gaz sulfhydrique ;

3° Enfin en dissolvant le chlorure d'antimoine dans le sulfure de sodium et en reprécipitant le sulfure par l'acide chlorhydrique étendu.

Les deux premières méthodes sont d'une exécution prompte et facile et donnent des résultats concordants ; la seconde m'a permis en outre de mettre en évidence l'existence d'un chlorosulfure, caractérisé par une chaleur de formation propre. La troisième est moins bonne.

1° *Méthode de l'acide tartrique.* — On sait que l'acide tartrique empêche la précipitation de l'oxyde d'antimoine par l'eau, et, par suite, la formation des oxychlorures et oxysulfures. Il offre cet avantage de permettre d'opérer avec l'acide sulfhydrique dissous. J'ai opéré sur 11 grammes de chlorure d'antimoine, contenu dans une ampoule, que j'ai écrasée au sein d'une solution d'acide tartrique ($150^{\text{gr}} = 4^{\text{lit}}$). Cette opération a dégagé :



En ajoutant à cette liqueur une solution aqueuse d'acide sulfhydrique, en léger excès, il s'est dégagé $+ 16^{\text{cal}},13$. D'où l'on déduira, par un calcul facile :



2° *Méthode de l'acide chlorhydrique.* — J'ai opéré avec 600 centimètres cubes d'une liqueur, renfermant



et poussé la précipitation par HS, par parties successives, jusqu'à la limite.

Tout calcul fait, elle a donné



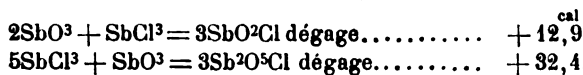
valeur concordante avec la première.

DEUXIÈME PARTIE. — *Chlorosulfures d'antimoine et composés secondaires.*

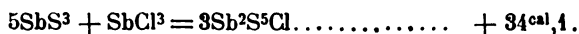
Revenons maintenant aux chiffres successifs obtenus dans la précipitation du chlorure d'antimoine par le gaz sulfhydrique. Ces chiffres ont varié de $+ 10^{\text{cal}}, 60$ à $+ 8^{\text{cal}}, 83$.

Cette variation répond à la formation d'un chlorosulfure, précipité au début et retransformé à la fin par un excès d'acide sulfhydrique.

On peut admettre que le composé initial est un chlorosulfure, tel que SbS^2Cl , ou $\text{Sb}^2\text{S}^3\text{Cl}$, correspondant à l'un des oxychlorures connus SbO^2Cl ou $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{Cl}$. Or, d'après les expériences de M. Guntz, la formation de ces derniers répond à un excès thermique notable sur la moyenne des nombres répondant à l'oxyde et au chlorure : soit $+ 4^{\text{cal}}, 3$ pour le premier, et $+ 5^{\text{cal}}, 4$ pour le second ; c'est-à-dire que la réaction



De même, le calcul montre qu'il y aurait un excès de $+ 6^{\text{cal}}, 7$ pour le second chlorosulfure, précipité au début ; l'existence effective de ce corps, d'ailleurs, a été signalée.



On voit que ce nombre est du même ordre de grandeur pour l'oxychlorure et pour le chlorosulfure. Il est utile de le préciser, afin de fixer les idées sur la grandeur des quantités de chaleur dégagées par la formation de ces composés intermédiaires, qui jouent un si grand rôle dans la statique des réactions de l'acide sulfhydrique sur les solutions métalliques.

L'existence des chlorosulfures d'antimoine a été indiquée aussi par Rose, comme jouant un rôle important dans la précipitation des solutions de ce métal. On peut la manifester très nettement par l'expérience suivante :

Dans un flacon jaugé, rempli de gaz sulfhydrique à une température et à une pression connues, on introduit d'un seul coup un certain volume de la solution antimoniale définie plus haut ($12,44\text{HCl} + 240\text{H}^2\text{O}^2 + \text{SbCl}^3$), et l'on secoue vivement, de façon

à provoquer une action aussi uniforme que possible. On cherche par tâtonnement, avec une série de flacons, quel est le plus grand volume de cette dissolution qui réponde à une précipitation totale, c'est-à-dire telle que la liqueur filtrée ensuite ne renferme pas d'hydrogène sulfuré, ni d'antimoine notable. Or, ce volume a été trouvé plus grand que celui qui répondait aux rapports de poids équivalents $\text{SbCl}_3 : 3\text{HS}$, l'excès du chlorure d'antimoine étant un peu inférieur à $1/4$ d'équivalent.

La limite absolue est difficile à préciser; mais le fait même de l'entraînement d'une fraction du chlorure d'antimoine par le sulfure précipité n'est pas douteux. Il est également établi, par les mesures ci-dessus, que cette combinaison des deux corps donne lieu à un grand dégagement de chaleur.

Sulphydrate de sulfure d'antimoine. — Dans une solution saturée d'hydrogène sulfuré, si l'on verse une solution antimoniale, par gouttes très petites et en agitant sans cesse, le précipité orangé de sulfure d'antimoine, formé au point de contact, se redissout tout d'abord et complètement jusqu'à une certaine limite, en donnant naissance à une liqueur incolore. Cette dissolution se fait mal, lorsque le précipité a eu le temps de s'agglomérer; cependant, même alors, elle a lieu par une agitation suffisante, lorsqu'on opère dans un flacon, afin d'éviter l'action oxydante de l'air. L'existence du sulphydrate de sulfure d'antimoine répond à celle des sulfantimonites; mais ce corps dissociable n'existe dans l'eau qu'en présence d'un grand excès d'acide sulfurique. Il joue un certain rôle dans les équilibres chimiques.

Chlorhydrate de chlorure d'antimoine. — Ce chlorhydrate est analogue aux chlorhydrates des chlorures métalliques, que j'ai décrits précédemment (1), et qui ont été aussi étudiés par M. Ditte. Sa formation explique le dégagement de chaleur très notable ($+ 4^{\text{cal}}$) développé dans la dissolution du chlorure d'antimoine par l'acide chlorhydrique concentré. Mais il n'existe à l'état anhydre qu'en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique. En effet, j'ai observé que le chlorure d'antimoine, fondu dans une cloche courbe à la plus basse température possible, absorbe huit à dix fois son volume de gaz chlorhydrique ($\frac{1}{20}$ d'équivalent environ); il ne les redégage pas en cristallisant. Si on le chauffe plus fortement, le gaz reparait en grande partie; mais il est réabsorbé pendant le refroidissement. Le composé est donc en partie dissocié dans ces conditions.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. 22, p. 85.

TROISIÈME PARTIE. — *États multiples du sulfure d'antimoine.*

On sait que le sulfure d'antimoine existe sous deux états distincts : celui de sulfure noir, cristallisé, tel qu'il se rencontre dans la nature ; et celui de sulfure orangé, hydraté, tel qu'on l'obtient par précipitation ; ce dernier se transforme, d'ailleurs, dans le premier, sous l'influence de diverses conditions. J'ai cherché à mesurer la chaleur de transformation de l'un de ces sulfures dans l'autre.

A cet effet, je traite le sulfure noir cristallisé, très finement pulvérisé, par le sulfure de sodium dans le calorimètre. Il se dissout à froid assez rapidement pour donner lieu à des mesures précises. Au bout d'un quart d'heure, on arrête l'expérience. La dissolution n'est pas complète ; mais on peut facilement recueillir par décantation, laver, sécher à froid, puis peser le sulfure non attaqué. Dans mes essais, la dose dissoute a varié de 67 à 79 centièmes.

La chaleur dégagée, soit pour

SbS_3 noir + 6NaS ($1^{\text{er}} = 2^{\text{es}}$) vers 12° (trois essais)..... + $10^{\text{cal}},6$

concorde avec le chiffre + $11^{\text{cal}},2$ trouvé plus haut indirectement pour le sulfure orangé. L'accord est aussi approché qu'on peut le désirer, étant données les limites d'erreur dues aux dilutions et conditions diverses des expériences.

La chaleur de transformation du sulfure noir dans le sulfure orangé est donc très petite.

On peut démontrer ce fait d'une façon plus rigoureuse encore, en opérant la transformation dans le calorimètre même ; il suffit pour cela de traiter le sulfure noir par le sulfure de sodium, de façon à en dissoudre la majeure partie ; puis, dans le même calorimètre, et sans séparer la portion non dissoute, on ajoute une dose d'acide chlorhydrique étendu, strictement équivalente au sulfure alcalin : ce qui reprécipite le sulfure à l'état orangé.

La chaleur de transformation du sulfure noir en sulfure orangé est exprimée par l'écart entre la chaleur dégagée par la réaction directe de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de sodium et la somme des deux quantités de chaleur dégagées successivement par le sulfure de sodium, agissant sur le sulfure noir, et par l'acide chlorhydrique, décomposant le sulfantimonite et reprécipitant le sulfure orangé.

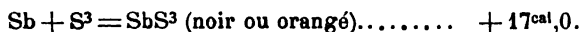
On sait d'ailleurs que la réaction directe de l'acide chlorhydrique étendu sur le sulfure de sodium dissous dégage : + $9^{\text{cal}},85$.

J'ai trouvé dans trois expériences, faites en dissolvant préalable-

ment le sulfure noir (8^{er} , 400) dans le sulfure de sodium, en séparant par décantation un volume connu de la liqueur claire; puis en reprécipitant le sulfure orangé par l'acide chlorhydrique équivalent au sulfure alcalin.

1°	67 centièmes dissous	+ 9,82 ^{cal}
2°	74 centièmes	+ 9,83
3°	79 centièmes	+ 9,93
Moyenne.....		+ 9,86

Il résulte de ces expériences directes que la transformation du sulfure noir dans le sulfure orangé ne donne lieu qu'à des effets thermiques nuls ou très petits. La chaleur de formation du sulfure cristallisé peut donc être représentée par le même nombre que celle du sulfure orangé, soit



Cela fait pour 1 équivalent (16^{er}) de soufre combiné : + 5^{cal},7.

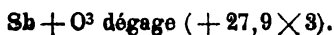
D'après cette chaleur de sulfuration, l'antimoine vient se placer au voisinage du cuivre, du nickel, du plomb, du mercure, métaux dont la chaleur de sulfuration est très petite et voisine de + 9 à + 10^{cal}, pour la plupart, ou même égale à + 5^{cal},7 pour le sulfure cuivrique.

Ces nombres se rapportent au soufre solide : à partir du soufre gazeux, il faudrait ajouter environ + 1^{cal},2.

On remarquera que ces sulfures à faible chaleur de formation conservent jusqu'à un certain point l'éclat et divers caractères des métaux dont ils dérivent; les propriétés des corps changeant peu quand la chaleur dégagée est faible. On remarquera encore l'écart considérable qui existe entre la chaleur de formation du sulfure d'antimoine $\text{Sb} + \text{S}^3$ dégage 5.7×3 et celles du chlorure



et de l'oxyde



Un écart du même ordre existe pour les divers métaux signalés plus haut. Il rend compte de la transformation facile des sulfures métalliques en oxydes par le grillage. En effet, d'après les nombres



on voit tout d'abord que l'oxygène doit déplacer le soufre, en dégageant + 83,7 — 17,0 = + 66^{cal},7.

Mais la chaleur dégagée en fait est bien plus considérable, à cause de la suroxydation des produits :

L'oxyde d'antimoine, à la température de l'expérience, se changeant en partie en acide antimonieux SbO^4 , avec un dégagement complémentaire de $+28^{\text{cal}}$;

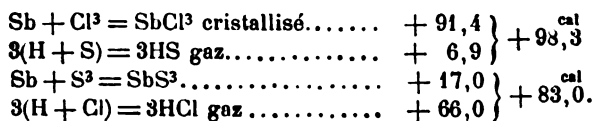
Et le soufre, d'autre part, devenant en partie de l'acide sulfureux, en dégageant $+34^{\text{cal}},6 \times 3 = +103^{\text{cal}},8$.

Ce concours d'énergies complémentaires rend la transformation chimique plus facile. Il explique la possibilité de réduire partiellement certains sulfures à l'état métallique par simple grillage. La réduction ultérieure des oxydes par le charbon, en présence des fondants alcalins, et la préparation des régules métalliques ne sont pas moins faciles à expliquer par la Thermochimie.

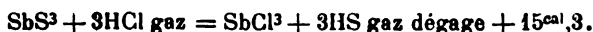
Enfin ces nombres rendent compte des actions réciproques et des équilibres entre les acides sulfhydrique et chlorhydrique, opposés à l'oxyde d'antimoine; mais ceci demande des développements nouveaux.

QUATRIÈME PARTIE. — Sur les actions réciproques et les équilibres entre les acides chlorhydrique, sulfhydrique et les sels d'antimoine.

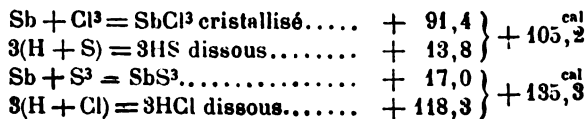
Parmi les actions inverses et réciproques, l'une des plus intéressantes est celle qui s'exerce entre le chlorure d'antimoine et l'acide sulfhydrique, d'une part, et, d'autre part, entre le sulfure d'antimoine et l'acide chlorhydrique : l'existence de cette action réciproque est une conséquence nécessaire des principes de la Thermochimie. En effet, en l'absence de l'eau, la formation du premier système l'emporte sur la seconde de $+15^{\text{cal}},3$:



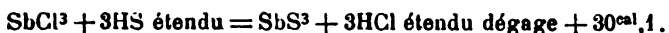
Le second système $\text{SbS}^3 + 3\text{HCl} \text{ gaz}$ doit donc se changer et se change en effet dans le premier $\text{SbCl}^3 + 3\text{HS} \text{ gaz}$, le sulfure d'antimoine étant transformé, comme on sait, en chlorure et gaz sulfhydrique par l'acide chlorhydrique anhydre



Au contraire, en présence de l'eau en grand excès, c'est le second système qui l'emporte de $+30^{\text{cal}},1$. En effet :



Le premier système, $\text{SbCl}_3 + 3\text{HS}$ étendu, doit donc se changer et se change en effet dans le second en $\text{SbS}_3 + 3\text{HCl}$ étendu; c'est là une réaction utilisée dans l'analyse.

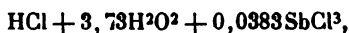


Ainsi le chlorure d'antimoine, en présence de l'acide sulfhydrique et de l'eau, est-il changé en sulfure et acide chlorhydrique étendu. Si les actions se renversent en présence de l'eau, c'est surtout parce que l'eau se combine à l'acide chlorhydrique, la chaleur de formation de l'hydrate concourant aux phénomènes. Toute cette théorie est incontestable.

Entre les deux états extrêmes qui répondent aux réactions contraires, il existe nécessairement une limite d'équilibre, répondant à une quantité d'eau intermédiaire. Cette limite doit être principalement définie, d'après la théorie, par la proportion de l'eau en présence de laquelle l'acide chlorhydrique anhydre cesse d'exister; proportion facile à déterminer par des expériences directes, car il suffit de chercher au-dessous de quelle proportion d'eau l'hydracide manifeste une tension sensible, susceptible de permettre son entraînement par un courant de gaz inerte.

Or, vers 12° , l'hydracide possède une tension notable jusque vers les rapports suivants : $\text{HCl} + 6,5\text{H}^2\text{O}^2$; et sa tension devient inappréciable au-dessous de 8 à $9\text{H}^2\text{O}^2$ (*Essai de Mécanique chimique*, t. 3, p. 149). Ces limites sont modifiées par la présence du chlorure d'antimoine, à cause de la formation du chlorhydrate; mais la modification est faible, tant que le sel d'antimoine n'est pas trop abondant. Telle est donc la limite fixée par la théorie.

Comparons cette limite avec la proportion d'eau nécessaire pour commencer la précipitation du sel d'antimoine, dissous dans l'acide chlorhydrique, par une quantité d'acide sulfhydrique très petite (afin d'éviter l'intervention du sulfhydrate. Soit, par exemple, une liqueur telle que



renfermant en outre $0,00153\text{HS}$ à $13^\circ,3$. On ajoute de l'eau pure à cette liqueur, goutte à goutte; il se produit, au point de contact, un précipité orangé qui se redissout aussitôt, par l'agitation, dans la liqueur, pourvu qu'on ne lui laisse pas le temps de s'agglomérer. On continue, en agitant, jusqu'au moment où le précipité orange de sulfure devient permanent; ce qui arrive pour les rapports $\text{HCl} + 6,4\text{H}^2\text{O}^2$. Cependant il subsiste dans la liqueur de l'acide sulfhydrique libre, en dose sensible du moins, jusqu'à ce que l'eau

ajoutée atteigne le rapport $\text{HCl} + 7,7\text{H}^2\text{O}^2$. Tels sont les faits que j'ai observés.

Or ces limites sont précisément les limites prévues d'après la tension de dissociation de l'acide chlorhydrique anhydre signalée ci-dessus ; c'est donc là une confirmation frappante de la théorie.

Si l'on opère à une température plus haute, la tension de l'acide chlorhydrique anhydre dans ses hydrates étant accrue, l'attaque du sulfure d'antimoine doit avoir lieu et a lieu en effet en présence d'une dose d'eau croissante. Ceci est confirmé par les expériences récentes de M. Lang.

A la limite d'ailleurs intervient une réaction d'un autre ordre, à peu près insensible à froid, mais qui le devient à 100° et surtout à une température plus haute, je veux dire la décomposition partielle du sulfure d'antimoine par la vapeur d'eau seule, observée autrefois par Regnault ; laquelle résulte de la formation, constatée d'ailleurs d'un oxysulfure, composé dont la chaleur de combinaison complémentaire comble l'intervalle thermique entre l'oxyde et le sulfure. La théorie rend donc compte aussi de ces faits ; mais ce n'est pas le moment d'insister sur cet ordre spécial de réactions.

L'action inverse de l'acide chlorhydrique plus ou moins étendu sur le sulfure d'antimoine est notable, tant que la proportion d'eau est moindre que 6 à $6,5\text{H}^2\text{O}^2$; cette action s'affaiblit jusqu'à devenir presque nulle lorsque la proportion d'eau dépasse 8 à $9\text{H}^2\text{O}^2$, conformément à mes anciennes expériences et aux limites précisées davantage depuis par M. Lang. Mais ces limites sont influencées dans une certaine mesure par la formation d'un chlorosulfure, $\text{Sb}^2\text{S}^3\text{Cl}$ ou plutôt $\text{SbCl}^3 + 5\text{SbS}^3$, déterminée en présence d'un excès de sulfure, laquelle dégage $+34\text{cal}$ (V. p. 16) ; chaleur complémentaire susceptible de renverser la réaction, au moins jusqu'au degré qui répond à la dissociation de ce composé secondaire, ou à sa décomposition par l'eau. Malgré cette circonstance perturbatrice, la formation de l'hydrate chlorhydrique conserve une influence prépondérante.

Examinons maintenant l'influence des proportions relatives de l'acide sulfhydrique ; la théorie indique qu'elle doit être réglée par l'intervention du sulphydrate de sulfure, composé incolore et soluble dont j'ai signalé l'existence (p. 17). Mais, ce composé étant presque entièrement dissocié, son rôle doit se réduire à une action perturbatrice et secondaire. En fait, si l'on ajoute à la solution chlorhydrique, définie plus haut, de l'eau saturée d'acide sulfhydrique, au lieu d'eau pure, la précipitation est un peu reculée, jusque vers la limite $\text{HCl} + 7,3\text{H}^2\text{O}^2$, en présence de $0,00333\text{HS}$, au lieu de

0,00153HS; c'est-à-dire la dose d'acide sulfhydrique étant doublée. La tension de ce corps intervient donc de façon à augmenter la dose du sulphydrate.

La formation du dernier composé tend également à être accrue, si, comme je l'ai vérifié, l'on introduit, dans la liqueur limite, ne renfermant plus d'acide sulfhydrique, du sulfure d'antimoine (orangé), lequel donne lieu en fait à une nouvelle production d'acide sulfhydrique (dérivé du sulphydrate dissocié).

Au contraire, si l'on fait croître fortement la dose du chlorure d'antimoine, la formation d'un chlorhydrate (p. 17) diminue la tension de l'acide chlorhydrique et modifie, par suite, la limite à laquelle commence l'action de l'acide sulfhydrique.

On voit par ces expériences comment la précipitation du sulfure d'antimoine est surtout réglée par un phénomène fondamental : la formation des hydrates chlorhydriques stables ; on voit aussi comment la formation des composés secondaires, sulphydrates, chlorhydrates, chlorosulfures, etc., intervient d'une manière non moins nécessaire, mais seulement à titre d'action perturbatrice, et jusqu'à des limites réglées par leur propre dissociation.

Il en est des origines de l'action chimique comme des origines de l'électrolyse. Elle s'exerce, pour ainsi dire, toujours et en tous sens ; mais elle ne devient manifeste et ne produit ses effets ordinaires et normaux qu'au delà de certaines limites. C'est dans ces conditions que la généralité des réactions peut être représentée par des lois simples et régulières ; le principe du travail maximum exprime alors sans contestation possible un nombre immense de transformations. Mais, dans tous les phénomènes physiques et mécaniques, les effets qui se passent aux limites mêmes sont beaucoup plus compliqués que les autres, quoique régis d'ailleurs par les mêmes lois.

Conclusions. — En résumé, l'étude des sels d'antimoine met en évidence, par de nouvelles démonstrations, les règles suivantes qui président aux équilibres et actions réciproques :

1° Les actions inverses se produisent dans les cas où le signe de la chaleur dégagée par la réaction de deux corps, tels que le sulfure d'antimoine et l'acide chlorhydrique, est changé par la combinaison de l'un d'eux avec un troisième corps, tel que l'eau formant des hydrates, ou même avec l'un des produits de la réaction ;

2° L'action chimique ne se renverse pas brusquement, mais suivant une certaine gradation de composés intermédiaires, tels que les hydrates, sulphydrates, chlorhydrates, oxychlorures,

chlorosulfures, etc.; composés dont la chaleur de formation propre intervient dans les phénomènes et tend à combler l'intervalle thermique des réactions principales;

3° Ces composés secondaires n'existent pour la plupart que dans un état de dissociation partielle, c'est-à-dire de tension de leurs composants;

4° Ce sont ces composés qui déterminent et règlent les équilibres chimiques entre les corps antagonistes, selon les conditions de leur existence propre et de leur dissociation; c'est à ce moment qu'interviennent les lois physico-chimiques de la dissociation, objet actuel des études de tant de savants.

Ainsi s'établit la distinction fondamentale entre les réactions dues à l'énergie interne des systèmes, énergie dont la dissipation graduelle s'opère conformément au principe du travail maximum, et les effets opposés dus aux énergies étrangères, telle que l'énergie calorifique, laquelle s'exerce surtout en produisant les changements d'état et la dissociation. Toute la mécanique chimique s'explique par le concours des lois qui président à ces deux ordres de phénomènes.

N° 3. — Sur la formation de l'acide oxalique dans les végétaux;
par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

Nous avons indiqué dans ce recueil (t. 45, p. 115) les méthodes par lesquelles on peut doser exactement l'acide oxalique dans les végétaux.

Nous allons résumer nos expériences faites sur les espèces suivantes : *Rumex acetosa*, *Chenopodium quinoa*, *Amarantus caudatus*, *Mesembrianthemum cristallinum*, *Solanum lycopersicum* (tomate), et *Capsicum annuum* (piment).

Ces plantes présentent des conditions fort diverses et choisies à dessein. En effet, le jus du *Rumex acetosa* est toujours fortement acide; celui du *Mesembrianthemum cristallinum*, plante grasse, particulièrement aqueuse, est neutre aux débuts; mais il devient acide pendant le cours de la végétation. Le jus de la tomate et du piment est également acide; ceux du *Chenopodium quinoa* et de l'*Amarantus caudatus* n'ont offert au contraire qu'une acidité nulle ou très faible. Ces plantes contrastent, d'ailleurs, par la répartition des oxalates solubles et insolubles, ces derniers étant très prédominants à toute époque et dans toutes les parties de la plante, dans l'*Amarantus caudatus*; tandis que dans le *Mesembrianthemum cristallinum*, à la fin, presque tout l'acide oxalique est sous forme de sels solubles. Dans toutes ces espèces, et à toute

époque, les oxalates sont surtout abondants dans la feuille qui paraît être le siège de leur formation, formation corrélatrice de celle des principes albuminoïdes, comme nous le montrerons.

Nous avons pris soin de joindre, dans tous les cas, au dosage de l'acide oxalique, celui des cendres solubles dans l'eau (carbonate de potasse et analogues), insolubles dans l'eau mais solubles dans l'acide chlorhydrique étendu (sels calcaires), enfin insolubles dans ce menstrue (silice et analogues).

La marche générale des analyses a été la même que celle suivie par nous dans l'étude de la formation des azotates.

1. *Rumex acetosa* (oseille). — La graine renfermait 0,05 0/0 d'acide oxalique.

8 juin. Poids d'un pied sec : 0^{gr},047. L'acide oxalique forme le septième du poids total; 5 centièmes sous forme soluble; 9 centièmes sous forme de sels insolubles. Les bases minérales n'étaient pas dans la cendre en quantité suffisante pour le saturer; une partie était donc libre nécessairement.

26 juin. Poids d'un pied sec : 0^{gr},446. L'acide oxalique est devenu sept fois aussi abondant; cependant il ne forme que le dixième du poids total, en raison de l'accroissement des tissus de la plante. Il abonde surtout dans les feuilles, limbes et pétioles; dans les racines, il y en a trois fois moins relativement que dans les limbes des feuilles. En outre, il en entre même, sous forme de sel insoluble, dans la racine, en grande partie dans les pétioles, par moitié seulement dans les limbes.

Ceci s'explique par les sels calcaires venus du sol. Cependant ceux-ci ne sont pas arrêtés entièrement par l'acide oxalique dans les pétioles, attendu qu'ils arrivent jusqu'aux limbes; et ils ne se combinent pas entièrement à l'acide qui se trouve dans les mêmes parties de la plante, attendu que, autrement, les pétioles ne devraient pas sensiblement renfermer d'oxalates solubles. — Il est permis d'en conclure, ou bien que la circulation de la chaux et de l'acide oxalique se fait, en partie du moins, par la voie de vaisseaux ou cellules différentes; ou bien qu'une portion de l'acide oxalique est dissimulée sous la forme de composés étherés. Nous sommes déjà arrivés à une conclusion du même genre pour l'acide carbonique contenu dans les plantes.

Ajoutons enfin que l'acidité du jus surpasse, à ce moment, celle de l'acide oxalique soluble dans les pétioles et dans les racines; ce qui y accuse la présence d'acides autres que l'acide oxalique, spécialement dans les pétioles.

Enfin, l'analyse des cendres a montré que les matières minérales

marqué vont en croissant depuis les racines jusqu'aux feuilles, où elles s'accumulent; accroissement surtout pour les sels insolubles. Ce qui prouve que les sels calcaires ont traversé la racine et les pétioles sous forme soluble (sels divers et oxalate acide).

27 septembre. Poids d'un pied sec : 65^g,914. L'acide oxalique a crû encore en poids absolu, mais moins vite que les autres principes de la plante (ligneux, albuminoïdes, etc.), principalement dans les racines et les limbes. Les cendres ont diminué suivant la même proportion.

Les limbes offrent cette circonstance singulière qu'ils sont à la fois très riches en oxalates solubles et en chaux.

II. *Amarantus caudatus*. — Les jus de cette plante contrastent avec ceux du *Rumex acetosa* par leur neutralité : circonstance qui concorde avec l'existence des azotates dans l'Amarante, car autrement l'acide azotique, rendu libre en partie, s'y détruirait à mesure, au contact des autres principes organiques et oxydables de la plante. Les oxalates s'y trouvent surtout à l'état insoluble, c'est-à-dire que la potasse est combinée de préférence avec l'acide azotique, et la chaux avec l'acide oxalique, comme on devait s'y attendre.

18 juin. La répartition des azotates et des oxalates est fort différente. S'ils abondent tous deux dans la tige, par contre, les oxalates se trouvent à forte dose dans les feuilles et inflorescences, organes au sein desquels les azotates tendent à disparaître. Ceci accuse un mode de génération et des fonctions physiologiques toutes différentes. — L'analyse des cendres accuse une proportion de sels calcaires, telle que l'acide oxalique aurait dû être entièrement précipité. Cependant une portion notable existe sous forme soluble dans les différents organes, conformément aux relations déjà signalées à l'occasion du *Rumex*, avec cette différence, qui rend le phénomène plus net, que les jus de l'Amarante sont neutres.

Le 24 juillet, l'acide a crû proportionnellement au poids de la plante et il est devenu trente fois aussi considérable. Mais il est toujours à l'état insoluble, sauf 6 centièmes environ; cette petite dose soluble se trouve d'ailleurs dans toutes les parties du végétal; mais elle est minimum dans la tige, ce qui montre bien que ce n'est pas là le siège de la formation des oxalates.

Ceux-ci, en effet, doivent se former d'abord dans un milieu liquide, c'est-à-dire à l'état soluble. Leur proportion relative est maximum dans les feuilles. Au contraire, c'est la racine qui contient dans cette plante le maximum de carbonates ($0,65\text{CO}_2$), dont les deux tiers insolubles.

17 septembre. Inflorescences très développées. Cette dernière période est remarquable. En effet, le poids absolu de la plante a sextuplé, tandis que celui de l'acide oxalique est demeuré stationnaire, ou a même un peu diminué; il semble donc que sa formation ait eu lieu principalement pendant la période initiale de la vie de l'*Amarantus caudatus*; tandis qu'elle aurait cessé pendant le cours de la floraison. L'acide oxalique est toujours presque en totalité à l'état insoluble. Sa prédominance dans les feuilles est très accusée, en opposition avec la formation des azotates.

III. *Chenopodium quinoa*. — Fournit des sucs neutres; ne contient guère d'azotates. Les oxalates solubles y abondent.

Les résultats observés peuvent se traduire de la manière suivante. L'acide oxalique se forme principalement dans la feuille; tandis que les bases, telles que la chaux, susceptibles de former des oxalates insolubles, sont extraites du sol par la racine sous forme de sels solubles et pénètrent successivement dans les diverses parties de la plante.

A mesure que la végétation devient plus vigoureuse, l'acide oxalique s'est accru dans la plante non seulement par son poids absolu, qui est devenu près de cinquante fois aussi considérable, mais par son poids relatif, lequel a augmenté de près de moitié. Au point de vue de sa répartition, l'acide oxalique se trouve encore maximum dans les feuilles, comme poids absolu et plus encore comme poids relatif. Les tiges, qui en contiennent un poids absolu voisin, sont bien plus faibles au point de vue relatif; ceci contraste avec les carbonates, qui existent surtout dans la tige. Au point de vue des oxalates, les fleurs la surpassent, tandis que les racines sont minimum. Ceci confirme et accentue la formation de l'acide oxalique dans les feuilles. On remarquera que les oxalates solubles deviennent relativement de plus en plus abondants, lorsque l'on passe de la tige à la feuille, et de celles-ci aux inflorescences. Cependant les sels calcaires ne font défaut dans aucune de ces parties, d'après nos analyses des cendres. C'est toujours dans la tige que les oxalates insolubles prédominent; la racine, siège de l'absorption des sels calcaires, ne présente pas une accumulation anormale de chaux.

Enfin, pendant la dernière période, le poids absolu de l'acide oxalique a diminué, aussi bien que son poids relatif, ce dernier tombant même un peu au-dessous du point de départ. Quant à la répartition, le maximum absolu est dans les inflorescences, puis viennent les tiges. Mais, au point de vue de la richesse relative, les feuilles l'emportent toujours.

Les oxalates insolubles ont beaucoup augmenté comme proportion relative; mais, circonstance étrange, c'est dans la racine que les oxalates solubles forment la dose relative la plus forte du total des oxalates. Ceci concourt à montrer que, vers la fin de la végétation, la racine ne prend presque plus rien au sol.

IV. *Mesembrianthemum cristallinum*. — Plante grasse. Elle se distingue par ce fait que ses suc, d'abord neutres, deviennent plus tard acides; par la dose d'eau énorme contenue dans ses tissus; enfin, parce qu'elle contient les oxalates sous les deux formes soluble et insoluble.

La graine, très petite, n'a pas fourni d'oxalates (sur 1^{re}, 427).

18 mai. Acidité nulle.

9 juin. Acidité insensible. La dose des oxalates solubles est ici prépondérante, quoique la plante renferme une dose de chaux triple à peu près de celle qui peut être contenue dans les oxalates insolubles.

8 juillet. Le suc est devenu acide; cette acidité, nulle dans les racines, est manifeste dans les tiges (0,37 centièmes), et surtout marquée dans les feuilles (2,03). Ceci traduit le travail de formation de l'acide oxalique, sous l'influence de la fonction chlorophyllienne.

Il y a à la fois des oxalates solubles et des oxalates insolubles, et la feuille en est le siège principal; les oxalates solubles y prédominent, aussi bien que l'acide libre.

23 septembre. Quelques fleurs. Le titre acide est nul dans la racine: il répond à 0,9 centièmes dans la tige; à 3,7 dans la feuille. C'est la même relation que précédemment, c'est-à-dire que la formation de l'acide oxalique libre dans la feuille se confirme; en même temps la présence presque exclusive des oxalates solubles, à ce moment de la végétation, contrasté avec les observations inverses faites sur les Amarantes.

Toutes ces circonstances traduisent les conditions physiologiques de vie et d'organisation profondément différentes dans une plante grasse, très aqueuse, à respiration et échanges gazeux lents.

N° 4. — Sur une relation entre la formation de l'acide oxalique et celle des principes albuminoïdes dans les végétaux; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

Nous avons étudié dans le précédent mémoire, la formation de l'acide oxalique dans les plantes, et établi que cette formation s'effectue principalement dans la feuille. Nous allons chercher main-

tenant quelle relation existe entre cette formation et celle des divers principes des feuilles, spécialement celle des principes azotés.

Nous avons pris une certaine quantité de feuilles de *Rumex*, le 20 octobre 1885. Elles contenaient 11,68 centièmes de matière sèche. L'azote a été dosé, dans cette matière, sous deux conditions :

1° Azote total : 4,67 centièmes; ce qui correspond à 28,0 de principes albuminoïdes;

2° Azote dans la matière épuisée par l'eau alcoolisée (60 0/0).

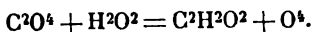
Matière primitive sèche.....	100,0
Résidu insoluble.....	61,3

L'azote, dans 100 parties de ce résidu, s'élevait à 4,34 centièmes; soit 26,0 de principes albuminoïdes coagulés; ce qui fait, pour 61,3 : 16,0.

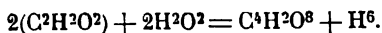
Les principes azotés dissous (peptones et analogues) s'élevaient à 12,0. On voit par ces nombres que les feuilles d'oseille sont extrêmement riches en matières azotées, ce qui rend compte de leur emploi dans l'alimentation. Ces jeunes pousses ne sont pas, d'ailleurs, comparables à une plante embryonnaire et s'en distinguent par divers caractères chimiques.

La formation prépondérante des principes azotés offre avec celle de l'acide oxalique une corrélation remarquable. En effet, nous avons établi que la formation de l'acide oxalique a lieu dans les feuilles, de préférence à la tige et aux racines. Il paraît en résulter que cette formation n'est pas attribuable à un phénomène d'oxydation, tel que celui qui préside à la fabrication des azotates dans la tige. Les feuilles, en effet, sont par excellence des organes de réduction. En ce qui touche les azotates en particulier, les feuilles du *Rumex acetosa*, analysées le 23 octobre, n'en contenaient pas. Au mois de mai, aux débuts, elles n'en renfermaient que des traces : résultat conforme à nos anciennes analyses. C'est d'ailleurs un fait général, que les azotates se détruisent dans les feuilles des végétaux (*Annales de Chimie et de Physique*, mai 1886, p. 41, 42, 66, etc.). L'acide oxalique paraît donc devoir être attribué à une réduction incomplète de l'acide carbonique par le végétal. Mais, s'il en est ainsi, il doit exister un produit complémentaire plus riche en hydrogène; car le rapport de volume entre l'oxygène exhalé et l'acide carbonique absorbé par les plantes ne s'écarte guère de l'unité, d'après toutes les analyses; ce qui est conforme

à l'équation admise, d'après laquelle l'oxygène provient par moitié de l'acide carbonique et par moitié de l'eau :



L'existence de ce groupement fondamental CHO, point de départ commun de la synthèse artificielle et de la synthèse naturelle des composés organiques, a été mise en évidence par l'un de nous, il y a bien longtemps (1), et traduite sous la formule équivalente de l'aldéhyde méthylque par M. Baeyer. Quoi qu'il en soit, étant admise la conservation du rapport entre les volumes de l'acide carbonique absorbé et de l'oxygène exhalé, la formation de l'acide oxalique $\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^8$, aux dépens du groupement $(\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2)^2$, exige celle d'un principe complémentaire, plus hydrogéné que les hydrates de carbone



Or les principes albuminoïdes trouvés dans le *Rumex acetosa* satisfont à cette condition. Précisons davantage. Les feuilles analysées renfermaient 4,5 centièmes d'acide oxalique ($\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^8$) et 28,0 centièmes de principes albuminoïdes. D'une part, aux 4,5 centièmes d'acide oxalique répond un excès d'oxygène de 2,2 sur les proportions de l'eau, complémentaire d'un déficit de 0,28 d'hydrogène. Mais les 28 centièmes d'albuminoïde contiennent, d'autre part, 1 centième environ d'hydrogène excédent, sur ces mêmes proportions, de l'eau. Cette dose d'albuminoïde satisfait donc bien aux conditions du problème de la formation de l'acide oxalique. Elle suffit, par surcroît, aux petites doses de carbonates que nous avons signalées précédemment dans les feuilles de *Rumex acetosa*, telles que 0,78, le 26 juin; et elle laisse subsister, en outre, l'excès d'hydrogène signalé par les analystes dans la composition élémentaire des végétaux. On voit par là comment on peut concevoir les actions réductrices et les actions complémentaires qui donnent lieu, dans les feuilles, à la formation des acides végétaux, tels que l'acide oxalique, et des albuminoïdes, en même temps qu'à celle des hydrates de carbone solubles et insolubles. La statique chimique des végétaux se trouve enrichie ainsi de notions importantes et nouvelles.

N° 5. — Sur la vitesse de dissociation; par M. H. LESCEUR.

I. Beaucoup de chimistes ont pensé, principalement en vue de l'étude des hydrates salins, à mesurer la vitesse avec laquelle ces

(1) Leçons sur les méthodes générales de synthèse. p. 181; 1864. — Chimie organique fondée sur la synthèse, t. 1, p. 13; 1890.

composés se dissocient à une température fixe. Lorsque, par les progrès de l'efflorescence, un hydrate est totalement décomposé en une autre combinaison contenant moins d'eau et possédant une tension nouvelle, l'allure de la dissociation change brusquement et l'observateur est averti de l'existence d'un nouveau composé.

Je signalerai la détermination, par cette méthode, des divers sels acides qui se forment dans la dissociation de l'acétate acide de soude de M. Berthelot $C^4H^3NaO^4, 2C^4H^4O^4$.

Ce composé est abandonné sous une petite cloche en présence d'un excès de chaux sodée, à la température uniforme de 100° . On mesure la perte de poids p pendant un intervalle de temps t . La dissociation pendant l'unité du temps, ou la *vitesse moyenne de dissociation* pour la période considérée, est $\frac{p}{t}$. Les valeurs successives que prend cette vitesse jusqu'à l'entière décomposition se trouvent dans le tableau suivant, et en regard la composition du sel acide à la fin de chaque période considérée.

Vitesse de dissociation.
(Acide acétique
perda par heure.)

$C^4H^3NaO^4 + 1,99C^4H^4O^4$.	Liquide.....	8^r 0,104
+ 1,80	—	0,026
+ 1,75	—	0,012
+ 1,40	Solide	0,049
+ 1,05	—	0,059
+ 0,95	—	0,0135
+ 0,91	—	0,015
+ 0,85	—	0,014
+ 0,71	—	0,020
+ 0,67	—	0,020
+ 0,54	—	0,019
+ 0,45	—	0,009
+ 0,37	—	0,008
+ 0,33	—	0,007
+ 0,31	—	0,008
+ 0,27	—	0,007
.....		
+ 0,11	—	0,007
+ 0,03	—	0,003

Plusieurs périodes sont manifestes dans la dissociation de l'acétate acide de soude. L'existence du biacétate $C^4H^3NaO^4, C^4H^4O^4$ et du sesquiacétate $C^4H^4NaO^4, \frac{1}{2}C^4H^4O^4$ est nettement indiquée. (Ce der-

nier n'a encore pu être caractérisé comme composé défini par aucune autre méthode.) La période correspondant au triacétate offre une apparence de confusion dont nous aurons l'explication tout à l'heure.

II. — Un chimiste allemand, M. W. Müller-Erbach a voulu aller plus loin dans cette voie (1). Il place au milieu d'un espace clos et desséché, dans deux récipients identiques, l'hydrate à dissocier et de l'eau distillée, et il mesure les vitesses v et V avec lesquelles les deux systèmes se déshydratent. Il aurait, en appelant h et H la tension de dissociation de l'hydrate et la force élastique maximum de l'eau à la température considérée,

$$\frac{v}{V} = \frac{h}{H}$$

relation qui permettrait de calculer h .

On trouve ainsi, pour les deux hydrates du phosphate de soude, à 16-17°, 0,67 et 0,80 comme valeurs de $\frac{v}{V}$, rapports qui s'éloignent notablement des nombres 0,72 et 0,50 déduits des mesures de M. Debray pour les valeurs correspondantes de $\frac{h}{H}$. L'expérience s'accorde donc assez mal avec la méthode.

Il n'en peut être autrement. En effet, la *vitesse de dissociation* ne dépend pas uniquement de la tension de dissociation comme le suppose M. W. Müller-Erbach; elle dépend également de l'état physique des corps qui se dissocient; un liquide émet la vapeur de toute autre façon qu'un corps solide; un sel en gros cristaux ne s'effleurit pas comme le même produit en poudre ténue.

L'expérience sur l'acétate acide de soude, citée au début de cette note, est instructive à cet égard. Le sel liquéfié présente d'abord des vitesses de dissociation décroissantes. Sans doute, un changement de même sens a lieu dans la tension de la vapeur émise, qui se comporte comme celle d'une dissolution en voie de concentration. Le sel devient ensuite solide et la vitesse de dissociation acquiert subitement une valeur quadruple. On peut s'assurer directement que la tension de dissociation ne présente pas d'accroissement correspondant. La nouvelle allure doit donc être attribuée à la solidification du produit.

Les trois périodes qui viennent ensuite devraient offrir des vitesses de dissociation uniformes pour correspondre aux tensions

(1) W. Müller-Erbach. Die Dissociation wasserhaltiger Salze... (Ann. Phys. Chem. n. F. t. 22, p. 507).

de dissociation propres des trois acétates définis. Or, pendant la seconde période surtout, il est visible que la vitesse de dissociation s'accroît à mesure que la proportion de sel dissocié augmente. Le même phénomène s'observe avec le vitriol bleu et d'autres sels. Les cristaux du début, durs et compacts, s'effleurissent mal. Réduits en poudre par les progrès de la décomposition, ils s'effleurissent de mieux en mieux.

En résumé, les considérations tirées de la *vitesse de dissociation* fournissent des renseignements précieux au point de vue de l'existence des hydrates et des composés analogues; mais elles ne peuvent donner aucune indication absolue ou relative sur la valeur des tensions de dissociation. La *vitesse de dissociation*, en effet, est non seulement une fonction de la tension de dissociation, mais dépend aussi de l'état physique des corps, élément qui échappe à toute mesure.

N° 6. — Caprylidène, carbure acétylénique; son hydratation. Constitution de l'aldéhyde caprylique; par A. BÉHAL (1).

Le caprylidène qui a servi à mes expériences a été préparé au moyen de l'aldéhyde caprylique obtenue par la distillation sèche du savon neutre de ricin. L'aldéhyde caprylique, traitée par le perchlorure de phosphore, donne naissance à du chlorure d'octylène



Le produit de la réaction, traité par la potasse alcoolique à l'ébullition pendant soixante-douze heures dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, donne naissance à de l'octylène chloré et à un peu d'octylidène. Le carbure monochloré $C^8H^{15}Cl$ séparé par l'eau de la solution alcoolique est traité en tube scellé par la potasse alcoolique à 150° pendant douze heures. Les tubes ouverts à la lampe donnent peu de gaz, le liquide qu'ils contiennent est additionné d'eau; le carbure se sépare; on le distille dans un ballon auquel on adapte un tube Lebel-Henninger à 4 boules, on recueille ce qui passe entre 130 et 150°; on rectifie de nouveau en prenant la portion passant entre 130 et 136°, c'est du caprylidène. L'hydratation de ce carbure se fait de la façon suivante: on ajoute goutte à goutte le carbure acétylénique dans l'acide sulfurique ordinaire refroidi par de la glace; il faut en ajouter peu à la fois et agiter, sans quoi le liquide s'échauffe, la liqueur se fonce et il se dégage de l'acide sulfureux. La dissolution est immédiate et l'acide se

(1) Travail fait au laboratoire de M. Friedel.

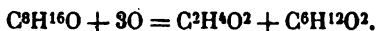
colore légèrement en jaune. On verse la solution sulfurique dans la glace mise en quantité suffisante pour provoquer un abaissement de température. Il surnage immédiatement un corps huileux, d'odeur très aromatique ; on neutralise par le bicarbonate de soude le liquide tout entier et on distille dans un courant d'acide carbonique pour éviter les soubresauts. Le liquide le plus léger passe surtout dans les premiers temps de l'opération quoique son point d'ébullition soit bien plus élevé que celui de l'eau. On obtient de cette façon un rendement considérable ; dans une des opérations, en agissant sur 18 grammes de carbure passant de 131 à 134°, j'ai obtenu 17 grammes de produit pur ; ce qui donne un rendement de 85,96 0/0 (1). Le liquide qui surnage, séché sur le chlorure de calcium, est distillé avec l'appareil d'Henninger et Lebel à 4 boules ; il passe entre 167 et 173, le point d'arrêt est vers 171, le baromètre étant à 761^{mm},7. Le corps obtenu dans ces conditions est une acétone comme l'indiquent en effet ses réactions et son dédoublement sous l'influence des oxydants. La réaction qui produit cette acétone est très simple, il se forme probablement un acide sulfoconjugué qui est décomposé par l'eau en régénérant l'acide sulfurique en même temps que s'hydrate le carbure acétylénique mis en liberté. La formule du corps ainsi produit correspond à $C^8H^{16}O$ comme le montrent les analyses suivantes :

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^8H^{16}O$ ($C^8H^{16}O$).
Poids de la substance .	0,2418	0,2433	0,2063	"
CO ₂	0,6370	0,7766	0,5623	"
H ₂ O.....	0,2665	"	0,2400	"
C %.....	74,55	74,49	74,34	75
H %.....	12,24	"	12,92	12,57

C'est un liquide incolore, très fluide, d'une odeur forte rappelant l'odeur de pomme ; sa saveur est brûlante, aromatique, avec quelque chose de camphré. Sa densité prise à 0° a été trouvée égale à 0,8351. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau. Elle ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal en solution aqueuse aussi bien qu'alcoolique même après une ébullition prolongée. La liqueur de Fehling a donné également des résultats négatifs. Elle se combine avec le bisulfite de soude ; la combinaison est soluble dans l'alcool et est décomposable par l'eau chaude. Oxydée par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique

(1) Il restait un peu de liquide acétonique dans le vase distillatoire, ce qui augmente encore le rendement.

dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux, elle s'est scindée en acides caproïque et acétique



L'oxydation a été réalisée de la façon suivante : on a pris 125^r,8 d'acétone d'une part et d'autre part 27 grammes de bichromate de potasse que l'on a dissous dans l'eau. Le mélange des deux liquides est additionné peu à peu à l'ébullition de 40 grammes d'acide sulfurique étendu.

L'ébullition a été maintenue douze heures ; on a décanté le liquide huileux surnageant, puis agité le liquide aqueux avec l'éther qui, par évaporation, a donné une nouvelle quantité d'acide. On a séché sur le chlorure de calcium et distillé ; le liquide commence à bouillir assez bas (1), se fixe un instant vers 120°, puis monte rapidement à 195° et le produit passe presque en entier entre 195 et 202° ; le point d'arrêt semble être 200° ; le baromètre étant à 757^{mm},2.

L'analyse du liquide passant entre 195 et 202° montre que l'on a bien affaire à un acide caproïque.

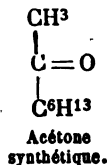
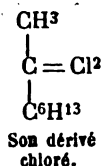
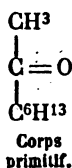
Poids de la substance.	Trouvé %.	Calculé pour C ⁶ H ¹² O ² .
CO ² = 0,6050	C = 61,50	C = 62,06
H ² O = 0,2513	H = 10,55	H = 10,34

J'ai constaté, pendant le cours de mes opérations, que le caprylidène était un carbure acétylénique vrai ; il donne en effet avec le chlorure cuivreux et le nitrate d'argent tous deux en solution ammoniacale, les précipités caractéristiques de ces carbures. Je reviendrai du reste dans une prochaine communication sur ses propriétés ; mais je crois aujourd'hui devoir tirer de l'hydratation de ce carbure des conclusions sur la constitution du corps C⁸H¹⁶O que les travaux de Stœdeler et de Pettersen ont fait considérer jusqu'ici comme l'acétone méthylœnanthylque. Si l'opinion de ces savants est vraie, étant parti de la méthylhexylacétone, je devrais obtenir un carbure (2) acétylénique qui par hydratation devrait

(1) Il restait un peu d'éther.

(2) Les méthylacétones, aussi bien que les aldéhydes, peuvent donner naissance à des carbures acétyléniques vrais : BOUIS, *Journal de l'Institut*, année 1851, p. 259. — BOUIS, *Journal de l'Institut*, année 1853, p. 257. — MOSCHNIN, *Ann. der Chem. u. Phys.*, t. 87, p. 111. — CAHOURS, *Comptes rendus*, t. 39, p. 254. — WILLS, *Chemical society q. Journal*, t. 6, p. 307. — RAILTON, *Chemical society q. Journal*, t. 8, p. 155. — LIMPRICHT, *Ann. der Chem. u. Phys.*, t. 93, p. 242. — BOUIS, *Annales de Physique et Chimie*, t. 48, p. 99. — STÖDELER, *Journal für prakt. Chem.*, t. 72, p. 241. — DACHAUER, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. 106, p. 270.

retourner au type primitif, comme le montrent les formules suivantes :



Ayant observé des différences fondamentales entre les faits avancés par ces savants et les résultats que j'ai obtenus, j'ai dû reprendre l'histoire de l'aldéhyde caprylique; je vais la résumer brièvement, ou plutôt je vais résumer les travaux des savants qui se sont occupés de la distillation du savon de ricin.

En 1851, dans un travail présenté à l'Institut par Dumas, Bouis, en cherchant à obtenir l'acide sébacique par la distillation du savon de ricin, annonce qu'il a trouvé de l'alcool caprylique. Moschnine reprend son travail et arrive au même résultat; en 1853, Bouis revient sur ses expériences et obtient de l'alcool cœnanthylrique; en 1854, Wills prépare quelques éthers mixtes de l'alcool caprylique et trouve de l'alcool cœnanthylrique dans une première expérience, de l'alcool caprylique dans une seconde. Railton obtient de l'alcool caprylique; en 1855, Limpricht avance qu'il ne se forme ni alcool cœnanthylrique ni alcool caprylique mais seulement de l'aldéhyde caprylique; en 1856, Bouis, après avoir fait en 1855 un travail de longue haleine sur tous les dérivés de l'alcool caprylique, montre que, suivant les proportions d'alcali et suivant la température à laquelle on opère, on peut obtenir soit de l'aldéhyde caprylique, soit de l'alcool caprylique, soit un mélange des deux, que la distillation du savon neutre de ricin à 230 ne donne naissance qu'à de l'aldéhyde caprylique; en 1857, Stœdeler reprend la question; il trouve : 1° que la distillation du savon neutre du ricin ou plutôt du ricinolate de soude ne donne que de l'aldéhyde cœnanthylrique bouillant à 151°; 2° que le ricinolate, contenant 43 0/0 de son poids d'hydrate de soude, donne à la distillation un mélange d'alcool cœnanthylrique et d'aldéhyde caprylique; il reconnaît à ce dernier corps la propriété de se combiner au bisulfite de soude, de réduire le nitrate d'argent ammoniacal et, le comparant avec l'acétone obtenue dans la distillation d'un mélange d'acétate et d'œnanthylate calcaire, il en conclut que les deux corps sont identiques; c'est-à-dire que le corps considéré comme l'aldéhyde caprylique est la méthylœnanthyle-acétone. Il ne réussit pas à l'oxyder par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique. En 1858, Dachaner

conclut à la formation de l'alcool et de l'aldéhyde caprylique. En 1861, Pettersen confirme de point en point le travail de Stœdeler ; il prépare aussi l'acétone synthétique avec l'acétate et l'œnanthylate calcaire. Il oxyde l'aldéhyde caprylique par l'acide nitrique, il remarque que l'oxydation même avec l'acide étendu est extrêmement énergique et il obtient comme produit de l'acide œnanthylique en assez grande quantité et un peu d'acide caprylique.

Là s'arrêtent les faits intéressant la question.

Je n'ai pas l'intention de reprendre ces travaux, je soulèverai seulement deux points de la question relatifs aux travaux de MM. Stœdeler et Pettersen.

Le premier est relatif à la formation de l'aldéhyde œnanthylique dans la distillation du savon neutre de ricin ; le second intéresse la constitution du corps que les travaux de ces savants font considérer aujourd'hui comme la méthylœnanthyle-acétone.

Il importe dès l'abord de bien définir ce que c'est que le savon neutre de ricin, car la façon dont il a été préparé et le plus ou moins d'alcalinité de ce dernier sont, d'après les travaux de Bouis, une des conditions fondamentales de la réaction. Bouis préparait un savon alcalin qu'il relarguait pour le priver de la glycérine et de l'excès d'alcali. J'ai opéré comparativement avec le savon relargué ou non et j'ai obtenu les mêmes résultats. Voici de quelle façon j'ai procédé : j'ai pris 2000 grammes de lessive des savonniers (1) et 5000 grammes d'huile de ricin ; j'ai émulsionné la masse ; au bout de vingt-quatre heures le savon est déjà très dur ; je l'ai desséché à l'étuve à air après l'avoir divisé grossièrement ; la dessiccation ne dure pas moins de huit jours, l'étuve étant à 60°, et il est nécessaire de le pulvériser finement une seconde fois pour le rendre complètement sec. Si l'on veut opérer rapidement la dessiccation, on peut mettre le savon dans une capsule de porcelaine sur un feu doux ; il se boursoufle d'abord, puis se liquéfie. En agitant alors on le débarrasse très rapidement de l'eau qu'il renferme sans nuire au rendement. Pour la préparation de l'aldéhyde, on introduit 250 grammes de savon bien sec dans une cornue tubulée en verre de la contenance de 3 litres, que l'on plonge dans un bain de nitrate de potasse ou de soude fondu (2), de façon que le niveau intérieur du savon soit d'au moins 4 centimètres plus bas que le

(1) PETTERSEN, *Ann. der. Chem., u. Phys.*, t. 118, p. 78. Solution de soude à 30° Baumé, 133 au densimètre renfermant 20 % de NaOH.

(2) L'opération n'est nullement dangereuse s'il arrive que la cornue casse, le savon brûle à la surface du nitrate de potasse sans faire explosion.

niveau extérieur du nitrate de potasse. La réaction commence aussitôt; il se dégage généralement au commencement un peu d'eau; on adapte simplement au col de la cornue, pour recueillir ce qui passe, un ballon un peu grand. Le liquide qui distille est faiblement coloré en jaune, il passe presque entièrement entre 165 et 175° avec point d'arrêt à 170-171°. On obtient ainsi, pour 250 grammes de savon sec, 40 à 45 grammes de liquide passant entre 168 et 174°. Ce corps est l'aldéhyde caprylique. Ce résultat est en contradiction formelle avec les expériences de Stœdeler et Pettersen qui, dans ces conditions, obtiennent de l'aldéhyde cœnanthylrique pure passant à 151° (1); il est d'accord, par contre, avec les travaux de Limpricht et de Bouis.

Le second point est relatif à la constitution de l'aldéhyde caprylique. Stœdeler s'est basé, pour affirmer que l'aldéhyde caprylique était une acétone, sur ce que sa combinaison avec le bisulfite de soude était décomposable par l'eau, sur son point d'ébullition qui concorde avec celui de la méthylhexylacétone synthétique, sur ce que ces deux corps réduisent le nitrate d'argent ammoniacal et sur la difficulté de l'oxyder.

L'acétone synthétique que j'ai obtenue possède bien, en effet, le même point d'ébullition que l'aldéhyde caprylique; mais, dans une communication antérieure, j'ai montré que la méthylvalérylacétone obtenue par l'hydratation de l'œnanthylidène passe à la même température que son isomère l'aldéhyde cœnanthylrique. La remarque de Stœdeler n'a donc pas une grande importance; quant au pouvoir réducteur observé, tandis que l'aldéhyde caprylique réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling, j'ai trouvé que la méthylhexylacétone, au contraire, ne réduit ni l'un ni l'autre de ces réactifs, même après une ébullition prolongée; la décomposition de la combinaison avec le bisulfite par l'eau n'est pas plus caractéristique d'une acétone; en effet, des corps reconnus comme aldéhydes donnent des combinaisons semblables qui se laissent facilement décomposer de la même façon (2). Enfin, le point le plus important de la question, l'oxydation des deux produits, montre que les deux corps sont bien différents. Bouis, en oxydant l'aldéhyde caprylique par l'oxygène de l'air à chaud, l'a transformé en acide caprylique. Stœdeler n'a pu l'oxyder parce qu'il a simplement distillé le mé-

(1) Il faut remarquer cependant que ces savants employaient non le savon brut, mais le ricinolate de soude.

(2) La combinaison de bisulfite de soude et d'aldéhyde cœnanthylrique, homologue inférieure de l'aldéhyde caprylique, est en effet décomposée par l'eau à l'ébullition.

lange de bichromate, d'acide sulfurique et d'aldéhyde, et que ce dernier corps est passé dans les premières portions du liquide. Pettersen, au contraire, par l'oxydation violente au moyen de l'acide nitrique, obtient surtout de l'acide œnanthylrique et un peu d'acide caprylique. Or, ces résultats ne permettent point, dans l'état actuel de la science, de croire que le corps est une acétone. En effet, jusqu'ici, de tels corps, dans la série grasse, ne peuvent donner par oxydation un acide renfermant autant d'atomes de carbone qu'eux, ni même un atome en moins (1). On devrait, dans le cas où le corps serait la méthylœnanthylacétone, obtenir de l'acide caproïque et de l'acide acétique. Il est vraisemblable que dans l'oxydation faite par Pettersen il s'est formé d'abord de l'alcool caprylique, et que l'action trop énergique a transformé ce dernier en acide œnanthylrique. Au contraire, les résultats que j'ai obtenus avec la méthylhexylacétone sont très nets. Son dédoublement en acide caproïque et acide acétique ne cadre point avec ceux que Pettersen a obtenus.

En résumé, l'aldéhyde caprylique possède des propriétés physiques semblables à celles de la méthylhexylacétone, mais, l'oxydation de ces corps et leurs propriétés réductrices étant différentes, il convient de les séparer.

Je terminerai donc en avançant que le corps désigné par Limpricht et Bouis sous le nom d'aldéhyde caprylique est bien une aldéhyde.

N° 7. — Sur les alliages de platine, fer et cuivre ;
par E. MAUMENÉ.

La communication de M. Lechatelier sur la mesure thermo-électrique des hautes températures m'amène à publier deux faits dont j'ai pu faire l'étude dans des recherches sur le même sujet.

J'étais préparateur particulier de Pouillet, lorsque cet éminent physicien cherchait la solution du problème dont M. Lechatellier s'est occupé récemment avec succès. Voici un des faits à signaler :

L'instrument de Pouillet consistait en un tube de fer étiré, de 30 millimètres de diamètre extérieur et 2 d'épaisseur. Ce tube, long d'un mètre, fermé en calotte hémisphérique à l'une de ses extrémités, tenait en son centre, celui de la calotte, un fil de platine tendu ensuite suivant son axe, jusqu'à l'autre extrémité où il était solidement tenu. Cet élément thermo-électrique, plongé de quelques centimètres dans le milieu duquel on voulait connaître la température, était mis en communication avec une boussole de tangentes graduée.

(1) Ce serait le premier fait de ce genre signalé.

Parmi les milieux étudiés, Pouillet avait compris les métaux. Un jour, nous avons mis en fusion, dans un bon fourneau, 14 kilogrammes de cuivre environ. Le pyromètre, plongé dans le métal fondu, marquait, depuis un temps assez long, l'angle dont on déduisait la température, et Pouillet venait pour l'observer lorsqu'en s'approchant de l'appareil nous trouvâmes l'aiguille revenue au zéro. Je pris le pyromètre et nous vîmes, étonnés, le tube coupé obliquement suivant le niveau du cuivre : fer et platine avaient disparu. Le cuivre avait dissous les deux métaux — peu de platine, mais environ 60 grammes de fer.

L'étude fut poursuivie, mais je n'ai rien à en dire ici.

Depuis, j'ai voulu voir jusqu'où pouvait aller la puissance du cuivre pour former des alliages avec le platine et le fer, et voici le second fait dont les chimistes peuvent apprécier l'intérêt.

J'ai fait chauffer, sous 15 grammes de borax :

31,8 de platine.

31,8 de fer (pointes de Paris, il en a fallu 82).

66,6 de cuivre.

Deux chauffes, à la plus haute température d'un four à gaz Perrot, n'ont pas donné la fusion complète : le platine est entré tout entier dans l'alliage ; le fer a résisté. 18 clous, plus ou moins amincis, montraient leurs têtes ou leurs pointes à la surface du culot. — Celui-ci n'était pas tout à fait homogène, son profil était celui d'un bonnet phrygien renversé. La petite caverne restée entre le bonnet et son sommet replié présentait des aiguilles enchevêtrées sur toute la surface du repli, profond de 11 millimètres, et il en était de même sur la surface entière du bouton ou sommet replié.

Le borax était noir : il en restait dans plusieurs petites cavités, et la masse ressemblait à certaines laves presque au point de s'y méprendre.

0.339 du bouton parfaitement homogène ont donné :

Fe.....	0,0252	7,43
Pl.....	0,0396	19,65
Cu.....	0,2742	72,92
	0,3390	100,00

Ce bouton pesait 14^{gr},509.

Le culot principal, débarrassé des 18 clous en saillie, autant que possible, était homogène et a donné des nombres très approchés de ceux que le calcul indiquait d'après l'analyse du bouton. Mais je ne crois pas utile de rapporter ces détails..

J'ajouterai seulement que le bouton et le culot sont très oxydables. Ils se couvrent d'oxyde de fer et de carbonate de cuivre dans une salle où l'humidité n'a rien de celle des endroits dits *humides*.

**N° 8. — Du dosage de l'indigo sur les fibres textiles ;
par Adolphe RENARD.**

La détermination de la quantité d'indigotine déposée sur des fibres teintes en bleu indigo présente quelquefois un certain intérêt. On n'a, à cet égard, en industrie, aucune donnée même approximative, car on ne connaît, en général, ni la quantité de matière colorante que renferment les cuves d'indigo, ni la richesse en indigotine des indigos employés.

On peut arriver directement à ce résultat de la manière suivante. On prend 10 grammes des fibres teintes en bleu et on les introduit dans un ballon avec 200 centimètres cubes d'une solution d'hydrosulfite neutre de sodium, additionnée de lait de chaux. Cette solution est préparée en ajoutant 2 litres d'eau et 100 centimètres cubes de lait de chaux à 100 centimètres cubes d'hydrosulfite neutre de sodium, préparé avec du bisulfite de sodium à 35° B. On chauffe au bain-marie à 60-70° ; les fibres se décolorent et prennent rapidement, ainsi que la liqueur, une nuance jaune. On fait alors arriver dans le ballon un courant de gaz d'éclairage, on agite jusqu'à disparition de toute trace bleue, puis on décante vivement le liquide dans une éprouvette graduée, tout en continuant le passage du gaz. Après refroidissement, on mesure le volume du liquide décanté qui est d'environ 100 centimètres cubes ; on le précipite par de l'acide chlorhydrique et, après douze heures de repos, on reçoit sur un petit filtre le dépôt d'indigotine ; on le lave, on le fait sécher. On le dissout avec le filtre dans environ 10 centimètres cubes d'acide sulfurique fumant et on titre l'indigotine par la méthode de Muller.

En opérant sur une série d'échantillons de coton teints en bleu indigo, de nuances adoptées comme types par la chambre syndicale des teinturiers de Rouen, j'ai obtenu les résultats suivants :

fr. c.	Indigotine %, en poids du coton.	
	Coton n° 4.	Coton n° 24.
Bleu à 0,50.....	1,12	1,21
— 0,70.....	1,40	1,63
— 1,00.....	1,85	2,06
— 1,30.....	2,08	2,58
— 1,50.....	2,70	3,09
— 1,70.....	3,31	3,60

Le dosage de l'indigotine sur cotons piétés en gris d'aniline, ou remontés en bleu ou violet d'aniline, peut également être effectué par cette méthode.

N° 9. — Action de l'œnanthol et du chlorure d'œnanthyle sur la diméthylaniline, en présence du chlorure de zinc ; par V. AUGER (1).

L'idée de ce travail m'a été donnée par M. le professeur F. Krafft, qui n'a cessé de m'aider de ses judicieux conseils et auquel je suis heureux de pouvoir témoigner ici toute ma reconnaissance.

Parmi les nombreux composés qui appartiennent à la fois à la série aromatique et à la série grasse, les seuls jusqu'ici assez complètement étudiés sont ceux qui possèdent les deux ou trois premiers groupes gras, une ou plusieurs fois substitués dans le noyau benzinique. Il serait cependant intéressant d'étudier des composés contenant des restes gras un peu plus considérables ; ces restes, tenant alors une place plus grande dans la molécule, exerceraient une influence beaucoup plus marquée dans les réactions que ne le feraient des groupes méthyle ou éthyle.

Le but de ce travail a été d'étudier plusieurs dérivés possédant le groupe heptyle, et notamment ceux de l'heptane diphényle $C^6H^{13}-CH=(C^6H^5)^2$.

Je me proposais de comparer la leucobase du vert malachite avec la base $C^6H^{13}-CH=[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$ et d'étudier les produits d'oxydation de cette dernière.

Ce travail se divise en trois parties :

1° Condensation de l'œnanthol avec la diméthylaniline, en présence du chlorure de zinc ;

2° Condensation du chlorure d'œnanthyle et de la diméthylaniline par le chlorure de zinc ;

3° Préparation de l'hydrocarbure $C^6H^{13}-CH=(C^6H^5)^2$, heptane diphényle, de ses produits nitrés et amidés, et synthèse de la base obtenue directement de l'œnanthol.

*Action de l'aldéhyde œnanthylique sur la diméthylaniline
en présence du chlorure de zinc.*

La réaction entre l'aldéhyde benzoïque, la diméthylaniline et le chlorure de zinc, étudiée par M. Fischer, donnait à supposer que la réaction analogue avec l'œnanthol aurait lieu suivant l'équation



C'est ce que je me suis proposé de faire, et voici comment j'ai opéré :

(1) Travail fait au laboratoire de l'Université de Bâle.

On mélange dans un ballon 240 grammes de diméthylaniline avec autant de chlorure de zinc; et on y ajoute peu à peu 100 grammes d'œnanthol.

Le mélange s'échauffe beaucoup et devient homogène; ce dégagement de chaleur n'est cependant pas dû à la réaction elle-même, mais à la polymérisation de la plus grande partie de l'œnanthol, sous l'influence du chlorure de zinc.

Cette désagréable réaction n'a pu être empêchée ni diminuée par le refroidissement, la dilution dans l'alcool ou l'emploi d'un fort excès de diméthylaniline.

Après avoir chauffé le mélange au bain-marie pendant une heure ou deux, on verse la masse pâteuse dans l'eau et on lave l'huile qui se sépare à la partie supérieure. On traite cette huile par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique; la partie insoluble est épaisse et colorée, elle ne renferme que de l'œnanthol polymérisé.

La solution acide est sursaturée par la soude, l'huile qui se sépare est distillée; la diméthylaniline passe la première; lorsqu'elle est chassée, on distille le reste dans le vide sous 15 millimètres.

Les parties distillant de 270 à 275° cristallisent facilement après être restées quelque temps dans un endroit frais; de 275 à 280° distille une portion plus impure, qui cependant se solidifie lentement après avoir été mise en contact avec un cristal de la base pure. Les cristaux sont séparés par pression de l'huile qui les baigne et cristallisés plusieurs fois dans l'alcool.

On obtient ainsi de longues aiguilles incolores; peu solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'eau. Leur point de fusion est 59°,5, le point d'ébullition est 275° sous 15 millimètres de pression.

L'analyse élémentaire a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{13}Az^1$
Carbone	81,60 %	81,65 %
Hydrogène	10,46	10,06

Le chlorure double de platine et de la base est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

L'analyse donna

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{13}Az^1 \cdot 2HCl, PtCl^4$
Platine	26,24 %	26,26 %

le dosage d'azote, d'après la méthode de Dumas, fournit

	Trouvé.	Calculé
Azote	8,41 %	8,29 %

D'après ces analyses, il ne pouvait y avoir de doute : le corps obtenu était bien celui qui était attendu.

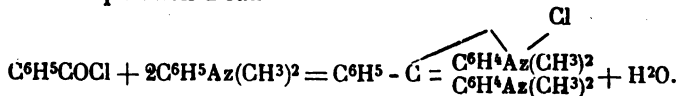
Dans l'intention d'obtenir le carbinol de cette base, je fis plusieurs essais d'oxydation qui ne me conduisirent à aucun résultat bien concluant. Avec le chloranile, le peroxyde de plomb, le perchlorure de fer et le peroxyde de manganèse, je n'obtins qu'une coloration passagère, et la solution développa toujours une forte odeur d'œnanthol ou d'acide œnanthylque.

Il semble donc que la difficulté d'oxyder cette base de manière à obtenir un carbinol, provient de la facile séparation du groupe heptyle.

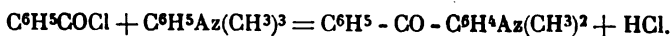
J'ai cherché, en présence de cet échec, à obtenir un carbinol en employant une méthode analogue à celle de M. Fischer pour la préparation directe du vert malachite.

D'après M. Fischer, la condensation du chlorure de benzoyle avec la diméthylaniline en présence du chlorure de zinc a lieu suivant deux équations :

1° Avec séparation d'eau



2° Avec séparation d'acide chlorhydrique :



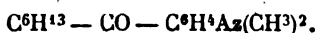
Il se produit, de plus, d'autres réactions secondaires non encore étudiées.

Voici, en employant cette méthode, les résultats que j'ai obtenus.

Action du chlorure d'œnanthyle sur la diméthylaniline en présence du chlorure de zinc.

On obtient les meilleurs résultats en procédant comme il suit : 240 grammes de diméthylaniline et autant de chlorure de zinc bien sec sont mélangés dans un ballon fermé par un tube à chlorure de calcium. On y verse 100 grammes de chlorure d'œnanthyle par petites portions; la réaction a lieu immédiatement avec un fort dégagement de chaleur; en même temps, le mélange se colore en vert. On verse la masse pâteuse dans l'eau et on lave plusieurs fois l'huile qui se sépare à la partie supérieure. Après que la diméthylaniline a été chassée par distillation, on dissout la partie restée dans le ballon dans son volume environ d'acide chlorhydrique concentré; on y ajoute alors de 40 à 50 fois son volume d'eau. La solution se trouble et laisse déposer, après quelques heures, une huile épaisse et colorée qui ne tarde pas à cristalliser.

Nous décrivons plus bas ce corps qui est une acétone



La solution chlorhydrique étendue est alors filtrée et sursaturée par la soude, et l'huile jaunâtre qui se sépare est lavée plusieurs fois. On y ajoute alors environ son volume d'alcool; peu de temps après le mélange se solidifie. Si la cristallisation est lente, on obtient des sables jaune pâle possédant une faible fluorescence verte. On les purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Cette base fond à 72°,5 et bout sans décomposition à 278° sous 15 millimètres de pression.

Quatre combustions ont donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	82,27	82,57	82,51	82,54
Hydrogène.....	9,77	9,80	9,66	9,66

Deux dosages d'azote suivant la méthode de Dumas ont fourni :

	I.	II.
Azote.....	8,62	8,20

Le sel de platine ne peut être préparé en solution aqueuse, car la solution de chlorure de platine agit comme oxydant, et il se développe un précipité bleu qui est un chlorure double de platine et de la base oxydée.

En solution alcoolique on obtient un précipité jaune pâle cristallin, peu soluble. L'analyse m'a donné :

	I.	II.
Platine.....	26,47 %	26,49 %

D'après ces analyses, en admettant que la base se combine avec 1 molécule de chlorure de platine, on obtient le poids moléculaire 332 et la formule empirique $\text{C}^{23}\text{H}^{32}\text{Az}^2$.

Il est très difficile, pour ne pas dire impossible, de tirer des seules analyses la formule exacte d'un corps possédant un poids atomique si considérable, on peut cependant en conclure que cette base se rapproche beaucoup de celle qui a été obtenue avec l'énanthol, mais qu'il lui manque de 2 à 4 atomes d'hydrogène.

Mais, si la formule exacte ne peut être bien déterminée, du moins est-il certain que cette base n'est pas oxygénée, et que la réaction analogue à l'équation n° 1 de M. Fischer, donnée plus haut, ne s'est pas produite.

Tous les caractères de ce corps sont ceux d'une leucobase; en effet, ses solutions dans les acides ne se colorent pas, même à

l'ébullition, et elle s'oxyde très facilement sous l'action des oxydants communément employés, en développant une belle couleur bleue.

En chauffant la base à 100° en tube scellé, avec de l'iodure de méthyle, on obtient un sel de la formule $C^{23}H^{32}Az^2, 2CH_3I$.

Ce sel est assez soluble dans l'eau d'où il cristallise en longues aiguilles soyeuses; il possède une saveur très amère; il se décompose nettement, par la chaleur, en la base primitive et en iodure de méthyle.

Produit d'oxydation de la leucobase du chlorure d'œnanthyle.

Pour obtenir le produit d'oxydation de la leucobase, on opère de la manière suivante :

On met la matière pulvérisée, dans beaucoup d'eau (un litre environ pour 5 grammes) et on ajoute un excès d'une solution de perchlorure de fer; la liqueur se colore immédiatement en bleu verdâtre; au bout de cinq minutes l'oxydation est terminée; on ajoute alors du sel marin jusqu'à saturation, et le chlorure de la base oxydée se sépare de la solution, en paillettes microscopiques à reflets bronzés. Ce chlorure est très soluble dans l'eau qu'il colore en bleu indigo; il n'est guère possible de le faire cristalliser ainsi, car la solution aqueuse se décompose spontanément au bout de peu de temps. Par contre, on peut assez facilement faire cristalliser l'iodure; ce sel est précipité de la solution aqueuse du chlorure par un excès d'iodure de potassium; en le faisant cristalliser dans l'alcool bouillant étendu d'eau on obtient de petits prismes à reflets verts qui rappellent beaucoup les cristaux de vert malachite.

Une analyse d'iode a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{23}H^{32}Az^2, HI$
Iode.....	28,80 %	28,50 %

Cette analyse indique donc que le sel formé renferme une molécule d'acide iodhydrique.

Le bleu d'œnanthyle est facilement réduit par le zinc, en solution acide; il donne alors la leucobase primitive, ce qui prouve que l'oxydation n'a point changé la structure de la molécule.

Un excès d'acide fait disparaître la couleur bleue des solutions; celle-ci reparait par addition d'eau, ou neutralisation, signe de la formation de sels acides incolores.

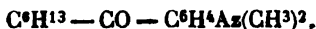
La solution aqueuse du bleu d'œnanthyle teint directement la soie et le coton au tannin en une couleur très vive, rappelant celle du bleu de méthylène; avec la laine les résultats sont moins satisfaisants. Cette couleur est peu stable à la lumière; après quelques

heures d'exposition au soleil les tissus verdissent et se décolorent.

Je n'ai pu jusqu'ici mettre en liberté le carbinol en opérant sur ses sels; la solution bleue additionnée de potasse ou de soude même très étendue tourne au violet et laisse déposer, en se décolorant, une poudre rouge. Ce précipité est certainement un produit de décomposition, car la liqueur filtrée possède une forte odeur de bases ammoniacales, indiquant une séparation d'azote.

Passons à la description de l'acétone qui se forme en grande quantité dans la réaction du chlorure d'énanthyle sur la diméthylaniline :

Acétone diméthylamidophénylhexylique



Nous avons déjà indiqué, dans la préparation de la leucobase du chlorure d'énanthyle comment un précipité se forme dans la solution chlorhydrique lorsqu'on dilue celle-ci avec de l'eau. Les cristaux obtenus sont séparés de l'huile qui les entoure et cristallisés dans l'alcool.

On obtient ainsi de longues aiguilles incolores fondant à 48°,5, bouillant vers 190° sous 20 millimètres de pression.

En faisant cristalliser ce corps dans l'alcool dilué, on obtient de larges feuilles brillantes ayant le même point de fusion que les aiguilles.

L'analyse de ce produit a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{22}\text{AzO}$
Carbone	77,29 %	77,25 %
Hydrogène	10,10	9,87
Azote en volume	6,32	6,00

Pour bien m'assurer que le corps possédait le groupe acétonique CO, j'ai préparé son *acétoxime*, d'après le procédé de V. Meyer, par l'action de l'hydroxylamine sur la solution alcoolique du corps. L'acétoxime obtenue cristallise dans l'alcool en feuilles brillantes et incolores fondant à 99°.

Une analyse d'azote en volume m'a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{22}\text{AzOH}$
Azote	11,86 %	11,30 %

En dissolvant l'acétone dans l'acide nitrique concentré froid, en précipitant par l'eau et faisant cristalliser de l'alcool on obtient un *dérivé mononitré* $\text{C}^6\text{H}^{13} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)\text{Az}(\text{CH}^3)^2$. Ce corps cristallise en aiguilles jaunes soyeuses fusibles à 65°.

Une analyse d'azote en volume a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{22}\text{AzO}^2$
Azote	10,46 %	10,07 %

Il restait à savoir lequel des deux corps basiques possédait la constitution normale $C^6H^{13}-CH=[C^6H^4Az(CH_3)^2]^2$, ou de la base de l'œnanthol, ou de celle du chlorure d'œnanthyle.

La première de ces bases donnait de bons résultats analytiques, mais ne se laissait pas oxyder dans le sens d'un carbinol ou de sels colorés.

La seconde au contraire, développait, par l'oxydation, une matière colorante bleue et présentait des points de rapprochement avec le vert malachite, mais l'analyse décelait un manque de 2 à 4 atomes d'hydrogène.

Pour résoudre ce problème je pris un chemin sûr quoique un peu long; je me proposai de faire la synthèse du corps



de toutes pièces par les intermédiaires suivants :

- 1° L'heptane diphénylé $C^6H^{13}-CH=(C^6H^5)^2$;
- 2° Son produit dinitré $C^6H^{13}-CH=[C^6H^4(AzO^2)]^2$;
- 3° Son produit diamidé $C^6H^{13}-CH=[C^6H^4(AzH^2)]^2$;
- 4° Enfin le corps diamidé tétraméthylé ou heptane tétraméthyl-diamidodiphénylé.

Préparation de l'heptane diphénylé.

Je me proposai de préparer l'heptane diphénylé par la réaction si souvent et si diversement employée de MM. Friedel et Crafts, au moyen du bichlorure d'heptylène $C^6H^{13}-CHCl^2$ (1).

Dans une de ces opérations, je mélangai 20 grammes de chlorure avec 100 grammes de benzine et j'ajoutai peu à peu 10 grammes de chlorure d'aluminium. Le gaz chlorhydrique se dégagait avec régularité; je chauffai 4 heures entre 40° et 50°.

La distillation fractionnée dans le vide (sous 15 millimètres de pression) du produit obtenu me donna :

1° Une portion bouillant vers 110° (environ les trois-quarts du produit brut);

2° Une très petite portion bouillant vers 200°.

L'analyse de ces deux liquides donna :

Première portion.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{18}-CH^2$
Carbone...	88,63 %	88,63 %
Hydrogène...	11,20	11,36

Deuxième portion.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{14}=(C^6H^5)^2$
Carbone.....	90,03 %	90,47 %
Hydrogène.....	9,71	9,53

(1) Obtenu de l'œnanthol traité par le perchlorure de phosphore.

J'avais donc ainsi obtenu presque exclusivement de l'heptylbenzine.

Pendant que je cherchais la cause de cette réaction anormale parut le travail de MM. Friedel et Crafts, montrant que les hydrocarbures benzéniques sont décomposés à chaud par un excès de chlorure d'aluminium.

Je répétai donc la réaction avec moins de chlorure d'aluminium et cette fois j'obtins un plein succès.

J'employai alors 50 grammes de chlorure d'heptylène et 200 grammes de benzine; j'ajoutai 8 grammes de chlorure d'aluminium et je laissai le mélange deux jours à la température ordinaire; enfin je chauffai trois heures à 30°, j'obtins :

1° 8 grammes d'heptylbenzine pure bouillant à 233° sous 760 millimètres de pression;

2° 20 grammes d'heptylène diphenylé bouillant de 190 à 192°, sous 13 millimètres de pression.

J'obtins ce dernier parfaitement pur en le refroidissant jusqu'à cristallisation, et en pressant les cristaux à basse température.

Il cristallise en longues aiguilles incolores fondant à 14°.

Heptylène dinitrodiphenylé $C^7H^{14} = (C^6H^4AzO^2)^2$. — L'hydrocarbure se laisse facilement nitrer à la température ordinaire. Le produit dinitré est une huile lourde légèrement jaunâtre.

L'analyse d'azote a donné :

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{12}Az^2O^4$
Azote.....	8,53 %	8,18 %

Ce produit fut aussitôt réduit pour la préparation du corps.

Heptylène diamidodiphenylé $C^7H^{14} = (C^6H^4AzH^2)^2$. — Cette aniline a été obtenue par la réduction, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, d'une solution alcoolique du produit nitré. Le chlorure double d'étain et de la base obtenue est insoluble à froid dans un excès d'acide chlorhydrique, et se précipite alors en flocons blancs. Le chlorure de la base se précipite de la même façon.

Son nitrate cristallise très bien en petites tables brillantes, par refroidissement de la solution contenant un léger excès d'acide nitrique.

La base elle-même est une huile lourde qui se colore facilement à l'air, et que je n'ai pu solidifier.

L'analyse d'azote a fourni :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{12}Az^2$
Azote.....	10,01 %	9,92 %

La méthylation de cette base a été très facile; je la chauffai à

100° en tube clos, pendant trois heures, avec un excès d'alcool méthylique et d'iodure de méthyle. Le sel d'iodure de méthyle formé se décompose par la distillation; je pris la portion bouillant de 272 à 276°, sous 15 millimètres de pression.

Cette partie, conservée dans un endroit frais, cristallisa au bout d'un temps fort long, les cristaux furent purifiés dans l'alcool. Le point de fusion de la base obtenue est de 59°,5.

Une analyse donne :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{14}Az^2$.
Carbone.....	81,76 %	81,65 %
Hydrogène.....	10,31	10,06

Cette base était donc identique avec celle de l'œnanthol.

Je décris, ici, quelques dérivés préparés dans le cours de ce travail, et qui peuvent être un jour de quelque utilité.

Heptylbenzine mononitrée $C^7H^{15}-C^6H^4AzO^2$. — Préparée par nitration de l'heptylbenzine à la température ordinaire.

Huile lourde, d'un jaune paille, distillant à 178°, sous 10 millimètres de pression.

Analyse d'azote :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{14}AzO^2$
Azote.....	6,56 %	6,33 %

Heptylbenzine monoamidée ($C^7H^{15}-C^6H^4AzH^3$). — Obtenue par la réduction de l'heptylbenzine mononitrée. Son sel double de chlorure d'étain cristallise en aiguilles.

La base libre est une huile lourde distillant vers 175°, sous 10 millimètres de pression.

Hexylphénylacétone ($C^6H^{13}-CO-C^6H^5$). — Obtenue par l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de chlorure d'œnanthyle et de benzine.

Elle cristallise en larges feuillets incolores, d'une faible odeur aromatique, fondant à 17°, elle bout vers 267°, sous 740 millimètres de pression.

Elle a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{14}O$
Carbone.....	77,29 %	77,25 %
Hydrogène.....	10,10	9,87

Son *acétoxime* cristallise en fines aiguilles groupées en étoiles; elle fond à 55°.

L'analyse d'azote a fourni :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{14} = NOH$
Azote.....	7,05 %	6,82 %

En résumé, ce travail permet de tirer les conclusions suivantes :

1° L'œnanthol se combine avec la diméthylaniline, en présence du chlorure de zinc, d'après l'équation.



La base obtenue est facilement décomposée par les oxydants, avec séparation du groupe heptyle ;

2° Le chlorure d'œnanthyle se combine avec la diméthylaniline suivant deux équations :

La première donne une leucobase de la formule $(\text{C}^{23}\text{H}^{32}\text{Az}^2)$;

La seconde donne une acétone $\text{C}^6\text{H}^{13} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}(\text{CH}_3)^2$.

N° 10. — Sur la séparation de l'antimoine et de l'étain ;
par M. Ad. CARNOT.

La séparation de l'étain et de l'antimoine a été l'objet de bien des recherches, soit à cause des difficultés qu'elle présente, soit à cause de son importance dans l'analyse des alliages industriels.

J'ai cherché à appliquer à ce problème une méthode analogue à celle qui m'avait réussi pour la séparation du zinc et du cadmium, c'est-à-dire fondée sur l'emploi simultané de l'acide oxalique et de l'hyposulfite de soude (1). J'y suis parvenu, en effet, après avoir fait une étude attentive des réactions fournies par les oxalates des deux métaux en présence de l'hydrogène sulfuré et des hyposulfites. Ce sont les résultats principaux de cette étude que je me propose d'exposer.

L'acide oxalique donne, avec des dissolutions chlorhydriques faiblement acides d'étain ou d'antimoine, des précipités blancs cristallins d'oxalates simples de ces métaux.

En présence d'un sel ammoniacal, il se fait des oxalates doubles, beaucoup plus solubles que les précédents. Ces sels ne cristallisent qu'en liqueurs concentrées ; ils peuvent être étendus de beaucoup d'eau, sans donner lieu à aucun trouble.

Ils peuvent, par conséquent, fournir des dissolutions très peu acides et cependant parfaitement limpides d'étain et d'antimoine, condition favorable pour les analyses. Ces dissolutions d'oxalates ont quelque analogie avec celles des tartrates doubles.

L'un des moyens les plus simples de les préparer consiste à verser dans la dissolution de chlorures métalliques, suivant qu'elle est plus ou moins acide, de l'ammoniaque ou du chlorhydrate

(1) *Comptes rendus*, 15 et 22 mars 1886. (Voir *Bull. Soc. chim.*, t. 46, p. 812 et suiv.).

d'ammoniaque, puis de l'acide oxalique et enfin de l'ammoniaque jusqu'à saturation presque complète. S'il s'est fait un précipité, on le redissout par un petit excès d'acide oxalique.

Dans une semblable dissolution, l'*hydrogène sulfuré* précipite entièrement l'antimoine à l'état de sulfure orangé ; il donne avec les sels stanneux un précipité *noir* ; il précipite incomplètement les sels stanniques, surtout si la liqueur est chaude, et contient une assez forte proportion d'acide oxalique libre.

La couleur noire du protosulfure d'étain obtenu dans ces circonstances a attiré mon attention.

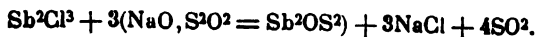
Je me suis assuré que telle est la véritable teinte du protosulfure d'étain, lorsqu'il est absolument pur, et que la couleur brun marron, qui lui est attribuée dans tous les ouvrages, est due à un mélange de protosulfure noir avec une quantité plus ou moins notable de bisulfure jaune.

Différents faits m'ont paru l'établir, et, entre autres, le fait suivant : Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution chlorhydrique de protoxyde d'étain, il se fait un précipité brun ; dans la dissolution oxalique du même sel, il se produit tout d'abord un précipité d'un beau noir ; mais si on laisse refroidir en fiole bouchée, on voit peu à peu le dépôt noir de protosulfure se recouvrir d'une mince couche jaunâtre de bisulfure.

L'*hyposulfite de soude* produit, dans une dissolution chlorhydrique d'étain à l'ébullition, un précipité blanc jaunâtre, contenant du soufre, du sulfure et de l'oxyde d'étain. Dans une dissolution oxalique, au contraire, il ne se dépose que du soufre ; tout l'étain reste dissous. L'acide sulfureux et l'acide sulfurique n'y produisent non plus aucune précipitation, contrairement à ce qui a lieu dans une solution chlorhydrique peu acide.

Quant aux sels d'antimoine, acidifiés soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'acide oxalique, ils donnent, par ébullition avec l'hyposulfite, un dégagement d'acide sulfureux et un précipité, qui, d'abord jaune, passe ensuite à l'orangé, au rouge vermillon et enfin au rouge cinabre. Ce précipité est composé de soufre et d'*oxysulfure d'antimoine*.

En le lavant et le séchant avec soin, chauffant vers 110°, puis dissolvant le soufre libre par le sulfure de carbone, j'ai vérifié que le résidu, d'un beau rouge, répond exactement à la formule Sb^2OS^2 . La réaction qui lui donne naissance peut donc être représentée par l'équation



Je dois faire remarquer que la précipitation n'est complète qu'à l'ébullition et en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique libre ; elle risque d'être imparfaite si la liqueur n'est acidifiée que par l'acide oxalique.

Comme conséquence des observations précédentes et après des expériences assez nombreuses, je crois pouvoir conseiller la marche suivante pour la séparation exacte et rapide des deux métaux.

La dissolution chlorhydrique d'étain et d'antimoine est additionnée d'ammoniaque ou de sel ammoniac, comme je l'ai dit plus haut ; on y verse environ 2 grammes d'acide oxalique dissous, puis de l'ammoniaque jusqu'à saturation incomplète. On étend la liqueur jusqu'à 250 ou 300 centimètres cubes et on y ajoute une solution d'hyposulfite de soude contenant au moins 10 parties de sel cristallisé pour 1 partie d'antimoine à doser.

La liqueur, limpide à froid, se trouble quand on la chauffe et passe successivement au jaune et au rouge. On y verse 1 ou 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu d'eau et l'on maintient à l'ébullition pendant quelques minutes. Si l'on cesse alors de chauffer, le précipité rouge se dépose et la liqueur s'éclaircit rapidement.

Versant encore quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on observe, après quelques instants d'ébullition, l'aspect de la liqueur. Si elle reste limpide, il faudra ajouter un peu d'hyposulfite. Si elle est laiteuse et entièrement blanche, la précipitation du métal est complète. Mais si elle prend une coloration jaune ou rougeâtre, c'est qu'il restait de l'antimoine à précipiter et il faudra renouveler l'addition d'acide (et quelquefois celle d'hyposulfite) jusqu'à ce que le trouble formé soit entièrement blanc.

L'oxysulfure mêlé de soufre est reçu sur un filtre taré, où sa consistance permet de le laver très aisément.

Dans le cas où il se serait formé un enduit rouge d'oxychlorure adhérent aux parois de la fiole, on pourrait reprendre par très peu d'acide chlorhydrique, chasser l'hydrogène sulfuré, étendre et précipiter de nouveau par l'hyposulfite à l'ébullition, ou bien dissoudre avec trois ou quatre gouttes de sulfhydrate et, après dilution, décomposer par l'acide chlorhydrique. Dans l'un et l'autre cas, le précipité serait réuni au premier sur le filtre.

La liqueur filtrée renferme tout l'étain ; tandis qu'elle est encore chaude, on la sature par l'ammoniaque, on redissout le précipité par le sulfhydrate et on décompose le sulfosel par l'acide acétique. Il ne faut pas pour cela se servir d'acide chlorhydrique, afin de ne

pas mettre en liberté d'acide oxalique, qui pourrait gêner la précipitation du bisulfure d'étain. Au bout de peu de temps, le dépôt de soufre et de sulfure est rassemblé au fond de la fiole ; il peut être reçu sur un filtre, lavé avec de l'eau et un peu de nitrate d'ammoniaque, puis séché et grillé dans une capsule ou un creuset de porcelaine. On pèse le bioxyde d'étain SnO_2 .

Quant à l'oxysulfure d'antimoine, il est toujours mêlé d'un assez grand excès de soufre et peut être converti en trisulfure d'antimoine Sb_2S_3 par simple calcination du précipité dans un courant d'acide carbonique sec.

On peut d'ailleurs aussi, après avoir effectué la séparation des deux métaux, comme je viens de l'indiquer, redissoudre l'oxysulfure rouge, encore humide, par l'acide chlorhydrique, et doser l'antimoine par l'une des méthodes volumétriques connues.

N° 11. — Sur la séparation de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain ; par M. Ad. CARNOT.

Les réactions des hyposulfites alcalins en présence de divers acides, sur lesquelles j'ai fondé la séparation d'un assez grand nombre de métaux (1), peuvent aussi servir à la séparation de l'arsenic. Je me propose de montrer dans cette note comment on parvient à isoler l'arsenic, l'antimoine et l'étain.

Lorsque, dans une dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux ou d'acide arsenique, chauffée vers 100° , on verse de l'hyposulfite de soude, on remarque d'abord un trouble blanc dû au soufre précipité, puis bientôt une coloration jaune produite par le sulfure d'arsenic. Le même phénomène se produit dans une dissolution acidifiée par l'acide oxalique.

Mais la précipitation est toujours incomplète, à cause de la mise en liberté d'une certaine quantité d'acide sulfureux, qui tend à ramener le sulfure à l'état d'acide arsénieux.

Si l'on a d'avance ajouté à la liqueur une solution d'acide sulfureux ou de bisulfite alcalin, il ne se forme plus de précipité jaune ; le soufre qui se dépose est exempt d'arsenic, l'acide sulfureux ayant empêché la précipitation du sulfure. Dans les mêmes circonstances, la précipitation de l'oxysulfure d'antimoine est seulement retardée, mais se produit encore d'une façon complète. Nous avons donc là un moyen de séparation facile de l'arsenic et de l'antimoine.

A la dissolution chlorhydrique de ces deux substances, il suffit

(1) *Comptes rendus*, 15 et 22 mars, 26 juillet 1886.

d'ajouter de l'oxalate d'ammoniaque (1) et de l'eau, puis de l'hyposulfite en quantité proportionnée à celle d'antimoine, enfin un peu d'acide sulfureux ou de bisulfite alcalin, et de porter à l'ébullition. Lorsque la liqueur est devenue claire et qu'une addition d'hyposulfite ou d'acide chlorhydrique n'y produit plus qu'un trouble blanc laiteux, on filtre et l'on a : d'un côté, le précipité rouge d'oxysulfure, sur lequel on achève le dosage de l'antimoine ; de l'autre, une dissolution d'acide arsénieux, où il est facile de rechercher l'arsenic.

On y ajoute, à cet effet, un assez fort excès d'acide chlorhydrique ; on chauffe jusqu'à expulsion de l'acide sulfureux et l'on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré, qui détermine la précipitation totale du sulfure d'arsenic. On redissout l'arsenic en le peroxydant par l'eau régale ou par l'hypobromite de soude et l'on achève le dosage par l'une des méthodes connues.

Cette méthode de séparation de l'arsenic et de l'antimoine trouve de nombreuses applications dans l'analyse des minéraux ou des minerais métalliques, qui renferment à la fois ces deux substances.

Il est fort rare, au contraire, de rencontrer l'*étain* avec l'*antimoine* dans les produits naturels ; mais ces deux métaux sont fréquemment associés dans les alliages de l'industrie. On y trouve aussi parfois de l'*arsenic*, mais seulement en petite quantité, et, le plus ordinairement, par suite de l'impureté des métaux constituants. Je vais donc examiner le cas où ces trois substances se rencontreraient ensemble, l'arsenic étant d'ailleurs en faible proportion.

Après avoir dissous dans l'eau régale chlorhydrique soit l'alliage lui-même, soit le mélange des trois sulfures, préalablement isolés des autres métaux par le sulfhydrate d'ammoniaque, on sépare d'abord l'antimoine, comme je l'ai dit plus haut, à l'état d'oxysulfure, en ayant soin d'empêcher la précipitation de l'étain et de l'arsenic au moyen de l'acide oxalique et de l'acide sulfureux.

On porte de nouveau à l'ébullition avec un notable excès d'acide chlorhydrique et, dans la liqueur presque bouillante, on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré. La quantité d'arsenic étant supposée faible, il suffit, pour en déterminer la précipitation, de faire passer le gaz pendant quelques instants. On a soin de maintenir la liqueur chaude aussi longtemps qu'elle dégage l'odeur

(1) En l'absence d'étain, il serait indifférent de remplacer l'acide oxalique par l'acide tartrique.

sulphydrique et l'on empêche ainsi presque sûrement la formation de sulfure d'étain.

Cependant, pour plus de garanties, on traite le dépôt qui s'est formé lentement au fond de la fiole par un peu d'acide chlorhydrique, afin de redissoudre tout l'étain qu'il pourrait contenir. On reçoit le résidu sur un petit filtre, on le lave et on le dissout, encore humide, par quelques centimètres cubes d'eau régale chaude. On évalue alors l'acide arsenique, soit à l'état de sel ammoniacomagnésien, soit au moyen de l'appareil de Marsh.

L'étain, se trouvant seul dans la dissolution, peut y être précipité à l'état de sulfure et dosé par les méthodes ordinaires.

En résumé, je suis arrivé, par l'emploi de l'acide oxalique et de l'hyposulfite de soude ou d'ammoniaque, de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré, à faire rapidement et avec précision les séparations de l'étain, de l'antimoine et de l'arsenic, comme j'avais fait auparavant celles du cuivre, du cadmium, du zinc et du nickel.

Ces nouvelles méthodes permettent d'apporter de grandes simplifications dans l'analyse des alliages complexes de l'industrie, où se rencontrent ensemble ces différents métaux.

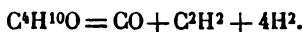
ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

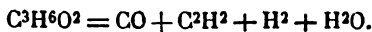
Sur la décomposition des vapeurs de corps organiques par l'étincelle d'induction; A. PIZZARELLO (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 233). — L'auteur a soumis les vapeurs de différents corps organiques à l'action de l'étincelle d'induction dans le vide. Il a toujours constaté une grande augmentation de volume due à la scission des corps employés en molécules plus simples. Voici quels sont les résultats donnés par l'alcool méthylique, l'éther et le formiate d'éthyle.

Alcool méthylique. — En prolongeant suffisamment l'action, le volume gazeux devient triple, CH_4O a donné $\text{CO} + \text{H}^2 + \text{H}^2$.

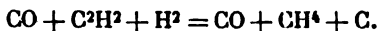
Éther ordinaire. — On arrive à sextupler le volume, de sorte que la décomposition est exprimée par l'équation suivante :



Formiate d'éthyle $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$. — La décomposition est exprimée par l'équation



Le volume triple, en effet, sensiblement; en continuant l'action, on remarque une diminution de volume due à la transformation de l'acétylène en méthane



En faisant éclater l'étincelle entre le mercure et le fil positif, le volume augmente de nouveau par suite de la décomposition du méthane $\text{CH}^4 = \text{C} + \text{H}^2 + \text{H}^2$. L'auteur, en se basant sur ces expériences, admet que les vapeurs des alcools et des éthers proprement dits se décomposent par l'étincelle électrique en CO , H^2 , C^2H^2 et en carbone; les acides et les éthers composés fournissent, en outre, une molécule d'eau.

G. DE B.

Sur quelques paraffines normales élevées $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$;
F. KRAFFT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2218). — On fait passer un courant d'acide iodhydrique dans de l'alcool cétylique chauffé au bain-marie; il se forme de l'iodure de cétyle normal primaire $\text{C}^{16}\text{H}^{33}\text{I}$, qui cristallise dans l'alcool, fond à 23° et distille sans altération à 211° (15^{mm} press.). Cet iodure, traité par le sodium, donne le *dicétyle* $\text{C}^{32}\text{H}^{66}$, fusible à 70° , bouillant à 310° (15^{mm} press.).

En même temps que le dicétyle, il se forme du didécyle $\text{C}^{20}\text{H}^{42}$, du dinonyle $\text{C}^{18}\text{H}^{38}$, du dioctyle $\text{C}^{16}\text{H}^{34}$, du diheptyle $\text{C}^{14}\text{H}^{30}$.

L'*iodure de décyle* se prépare comme l'iodure de cétyle. C'est une huile qui distille à 132° (15^{mm} press.). Le sodium agit à froid sur ce corps; mais pour que son action soit complète il est nécessaire de chauffer au bain d'huile jusqu'à 150° ; on obtient du didécyle qui fond à $36^\circ,7$ et distille à 205° (15^{mm} press.).

L'*iodure de nonyle* est encore plus facile à obtenir. On traite l'*alcool nonylique normal primaire* par un courant d'acide iodhydrique; l'iodure ainsi préparé est traité par le sodium; on a ainsi du *dinonyle* fusible à 28° , distillant à $181^\circ,5$ (15^{mm} press.).

L'alcool nonylique normal primaire, précédemment inconnu, a été préparé pour ces recherches en distillant du nonylate de baryum et du formiate de baryum sous une faible pression; il s'est formé une aldéhyde, qu'on a réduite par l'acide acétique et la poudre de zinc et qui s'est transformée en alcool nonylique normal primaire.

Le *dioctyle* a été préparé comme les paraffines précédentes; mais ce procédé a permis de fixer son point de fusion jusqu'alors indéterminé. Ce corps fond entre 18° et $18^\circ,3$: il bout à $157^\circ,5$ (15^{mm} press.).

Le *diheptyle* fond entre $5^\circ,4$ et $5^\circ,5$; et il distille à $129^\circ,5$ (15^{mm} press.).

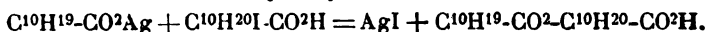
A. B.

Sur l'acide biundécylénique ; PH. BRUNNER
(*D. ch. G.*, t. 19, p. 2224) — Les sels de baryum, de calcium et d'argent de l'acide biundécylénique ont été analysés et montrent que cet acide est monobasique $(C^{22}H^{40}O^4)Ba$.

Sous l'action du brome en excès, il donne un produit d'addition $C^{22}H^{40}Br^2O^4$.

Chauffé en tube scellé vers 120-130° avec une solution de potasse, il se décompose partiellement en acide undécylénique.

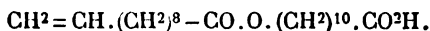
L'undécylénate d'argent, traité par l'acide mono-iodundécylrique, fournit de l'acide biundécylénique :



La constitution de cet acide serait analogue à celle du butyrolactate d'éthyle de Wurtz, $CH^3.(CH^2)^3.CO.O.CH(CH^3).CO.O.C^2H^5$. L'acide mono-iodundécylrique s'obtient en traitant l'acide undécylénique par un courant d'acide iodhydrique.

L'acide biundécylénique, formé par condensation de l'acide undécylénique sous l'action de la chaleur, et celui qui s'est produit dans l'action de l'undécylénate d'argent sur l'acide mono-iodundécylrique, sont identiques ; c'est ce que démontrent l'analyse et les propriétés de leurs sels.

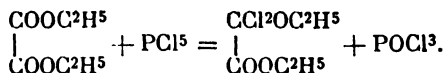
La formule de constitution de cet acide serait :



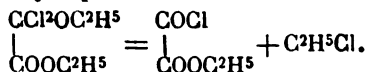
Quand on chauffe vivement de l'acide undécylénique, il ne se produit pas seulement de l'acide biundécylénique ; il reste, en outre, une masse semblable au caoutchouc. Si l'on saponifie cette masse avec de la potasse alcoolique, en chauffant à 160° dans un autoclave, on trouve de l'acide undécylénique. Il est accompagné d'autres acides et d'œnanthol.

A. B.

Sur la formation du chlorure d'éthylloxalyle ; R. ANSCHÜTZ (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2158). — Quand on distille sous une pression de 15 millimètres le produit de la réaction du PCl^5 sur l'oxalate neutre d'éthyle, il passe à 89° un corps chloré, le dichloroglycolate d'éthyle :



Ce composé se dédouble vers 165° lorsqu'on le distille sous la pression atmosphérique ; il se dégage du chlorure d'éthyle, puis du chlorure d'éthylloxalyle qui bout à 134° :



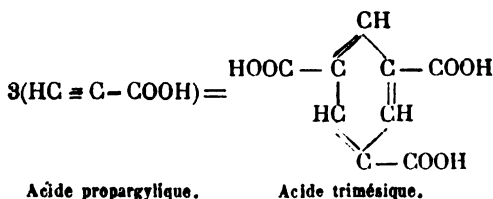
Cette manière d'opérer permet d'obtenir le chlorure d'éthylloxyle exempt d'oxychlorure de phosphore.

A. B.

Polymérisation de l'acide propargylique ; AD. BAEYER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2185). — Si l'on expose pendant quelques semaines à la lumière solaire de l'acide propargylique, à l'abri du contact de l'air, il se forme de petits cristaux fusibles au-dessus de 300°, et peu solubles dans l'eau. Ce composé se retrouve dans les eaux mères qui ont fourni l'acide propargylique préparé au moyen de l'acétylène-dicarbonaté de potassium, lorsque ces eaux mères sont restées longtemps exposées à la lumière. L'analyse de ce corps et ses propriétés démontrent son identité avec l'acide trimésique.

Son sel d'argent, traité par l'iodure d'éthyle, fournit un éther triéthylque fusible à 132°, analogue à celui de Fittig.

La polymérisation de l'acide propargylique correspond à la formation de la benzine avec l'acétylène :



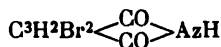
Acide propargylique.

Acide trimésique.

A. B.

Sur quelques dérivés de l'imide pyrotartrique et de l'imide citraconique ; MENDINI (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 182). On chauffe 2 grammes de l'imide pyrotartrique (1 mol.) avec 5 grammes de brome (2 mol.) en vase clos pendant six à huit heures à 140-150°. Le produit brut obtenu est mis en dissolution dans l'alcool ; on concentre et on ajoute de l'eau jusqu'à trouble permanent ; par le refroidissement, il se dépose des cristaux qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'eau et dans l'alcool, puis par sublimation. On obtient des lamelles incolores, fusibles à 179-182° constituant la monobromocitraconimide $\text{C}^3\text{H}^3\text{Br} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{AzH}$. — Ce corps est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool bouillant. Il fournit un composé argentique $\text{C}^3\text{H}^3\text{Br} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{AzAg}$. Si dans la préparation de la citraconimide monobromée on porte la quantité de brome

à 85°,5, on obtient une citraconimide dibromée



qui cristallise en lamelles très légères, fusibles à 142-144°.

On obtient exactement les mêmes corps en faisant agir le brome sur la citraconimide. On voit donc que le brome agit sur la pyro-tritrimide de la même manière que sur la succinimide. G. DE B.

De l'oxydation des huiles; Ach. LIVACHE (*C. R.*, 1886, t. 102, p. 1167, voir aussi *Bull.*, t. 40, p. 352 et t. 42, p. 252). — La méthode qui donne les meilleurs résultats consiste à agiter l'huile avec du plomb précipité et du nitrate de manganèse, sel soluble dans les huiles, puis à traiter l'huile décantée par l'oxyde de plomb, pour décomposer l'excès de nitrate manganique, dont la déliquescence serait gênante. L'huile de lin, ainsi traitée, sèche en moins de quatre heures d'exposition à l'air en couches minces.

Les huiles non siccatives subissent la même transformation si l'on prolonge l'oxydation pendant deux années. Au bout d'un an, d'autre part, les huiles siccatives, qui se sont préalablement complètement solidifiées, deviennent légèrement visqueuses.

Les acides gras ont été étudiés après la saponification, et de leur étude on peut conclure, que dans l'oxydation des huiles, siccatives ou non, les acides gras insolubles à poids moléculaire élevé se transforment en acides solubles: caprylique; caproïque, propionique, acétique, etc.

P. A.

Sur la graisse de la cochenille; E. RAIMANN (*Mon. f. Ch.*, t. 6, p. 891). — La cochenille, séchée à 100°, abandonne à l'éther une graisse fortement colorée; en lavant à l'eau la solution éthérée, on lui enlève une partie de la matière colorante et on obtient, en l'évaporant ensuite, une masse brunâtre, où l'on peut distinguer des parcelles cristallines. Chauffée avec de la potasse alcoolique, cette graisse fournit de la glycérine et des savons d'où l'on peut précipiter les acides gras par l'acide sulfurique. Pour arriver à isoler et à purifier ces acides, on opère comme il suit. Le mélange est de nouveau saponifié par la potasse et la solution alcaline épuisée par l'éther. Celui-ci dissout et abandonne par évaporation: d'abord des aiguilles microscopiques, fusibles à 66°,6, et ayant pour composition $\text{C}^{36}\text{H}^{72}\text{O}$; ensuite, une masse cireuse, fusible à la température de la main, et ayant pour composition $\text{C}^{15}\text{H}^{30}\text{O}$.

Quant à la solution alcaline, elle est décomposée par l'acide chlor-

hydrique, et les acides gras, redissous dans l'alcool, sont soumis à des précipitations fractionnées par l'acétate de plomb. On parvient à isoler ainsi de l'acide myristique $C^{14}H^{22}O^2$, fusible à $50^{\circ},5$, à l'état de sel insoluble, tandis qu'il reste en solution un mélange d'acides huileux. Ce mélange fournit, par l'acétate de baryum, un précipité d'où l'on peut ensuite isoler un acide huileux ayant pour formule $C^{14}H^{26}O^2$. Enfin, le liquide séparé du précipité barytique, soumis à l'ébullition avec du carbonate de potassium, puis précipité par l'acide chlorhydrique, fournit un nouvel acide, également huileux, ayant pour composition $C^{12}H^{22}O^2$. AD. F.

Préparation des hydrocarbures en partant de leurs dérivés sulfonés au moyen de la vapeur d'eau surchauffée; W. KELBE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 92). — L'auteur propose de surchauffer la vapeur servant à scinder les acides sulfoconjugués; les réactions sont plus nettes et le rendement plus élevé. La vapeur d'eau réagit, même sans l'intervention d'excès d'acide sulfurique. Toutefois, il est préférable de dissoudre l'acide sulfoconjugué dans la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour former une bouillie liquide et d'y faire passer un courant de vapeur surchauffée. L'acide sulfurique employé est constitué par un mélange de 3 volumes d'acide concentré et de 1 volume d'eau.

G. DE B.

Synthèse de l'acide phénylcinnamène-acrylique et du diphenyldiéthylène; O. REBUFFAT (*Gaz. ch. ital.*, t. 13, p. 105). — Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on chauffe pendant huit heures, à 170° , un mélange de 13 grammes d'aldéhyde cinnamique, 18 grammes de phénylacétate de sodium et 50 grammes d'anhydride acétique. On épuise la masse par l'eau bouillante, on lave et on traite le résidu par une dissolution étendue et bouillante de carbonate de sodium. On ajoute de l'acide chlorhydrique au liquide filtré, on fait bouillir le précipité avec du carbonate de baryum; le sel barytique obtenu fournit, par addition d'acide chlorhydrique, un acide organique qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient de longues aiguilles, fusibles à $187-188^{\circ}$, constituées par l'acide phénylcinnamène-acrylique



Ce corps est très peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Sa dissolution ammoniacale perd à l'ébullition l'ammoniaque en régénérant l'acide. Chauffé au-dessus de son point de fusion,

il perd 1 molécule d'acide carbonique et fournit un hydrocarbure, le diphényldiéthylène $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}.\text{C}^6\text{H}^5$. Cet hydrocarbure cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 147-148°, bouillant à 320-340°.

G. DE B.

Sur quelques salicylates monobasiques; U. MILONE (*Gaz. chim. ital.*, t. 15, p. 219). — L'auteur a préparé un grand nombre de salicylates monobasiques, de la formule $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})(\text{CO}^2\text{R}')$ en traitant l'acide salicylique par les carbonates des métaux.

$(\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^3)^2\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude.

$(\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^3)^2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux octaédriques volumineux.

$(\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^3)^2\text{Sr} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Beaux cristaux très nettement formés.

$(\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^3)^2\text{Mg} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Obtenu par double décomposition entre le sel barytique et MgSO^4 . Il cristallise en fines aiguilles.

$(\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^3)^2\text{Zn} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Se prépare au moyen du sel de baryum et ZnSO^4 . Magnifiques aiguilles brillantes.

$(\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^3)^2\text{Cd} + \text{H}^2\text{O}$. — Obtenu par le sel de Ba et CdSO^4 . Aiguilles se décomposant à 75-80°.

$(\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^3)^2\text{Mn} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Obtenu par l'acide salicylique et le carbonate de manganèse, il cristallise en cristaux roses. En solution, il se décompose rapidement avec formation de bioxyde de manganèse.

G. DE B.

Sur l'acide para-oxybenzoïque dibromé; A. ALESSI (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 242). — L'auteur a obtenu l'acide p.-oxybenzoïque dibromé en traitant par l'acide iodhydrique bouillant l'acide anisique dibromé $\text{C}^6\text{H}^2(\text{OCH}^3)_{(1)}(\text{Br})_{(2)}(\text{Br})_{(6)}(\text{CO}^2\text{H})_{(4)}$. De ce mode de formation, on déduit que, dans l'acide p.-oxybenzoïque dibromé, les deux atomes de brome sont en ortho par rapport à OH.

G. DE B.

Sur quelques anisates; G. BORRELLA (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 303). — L'auteur a préparé un certain nombre d'anisates par double décomposition de l'anisate sodique avec les sulfates correspondants. Pour les sels solubles on a employé l'anisate de baryum.

Anisate de cuivre $[\text{C}^6\text{H}^4(\text{OCH}^3)(\text{CO}.\text{O})^2\text{Cu} + 3\text{H}^2\text{O}$. — Magnifiques lamelles d'un bleu de ciel, insolubles dans l'eau froide. L'eau chaude les décompose en acide anisique et en *anisate basique* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OCH}^3)(\text{CO}.\text{O}.\text{CuOH})$ vert.

Anisate de chrome $(\text{An}^6\text{Cr}^3)^2 + \text{Cr}^2(\text{OH})^6$. — A une dissolution

bouillante d'anisate de baryum on ajoute du sulfate de chrome et on filtre. Le sel de chrome se dépose par le refroidissement en une poudre cristalline verte.

Anisate de manganèse. $[C^6H^4(OCH^3)(CO.O)]^2Mn + 3H^2O$. — Lamelles hexagonales, légèrement brunâtres, qui sont décomposées par l'eau bouillante.

Anisate de nickel $[C^6H^4(COH^3)(OC.O)]^2Ni + 3H^2O$. — Croûtes cristallines vertes, décomposées par l'eau bouillante.

Anisate de cobalt $[C^6H^4(OCH^3)(CO.O)]^2Co + 3H^2O$. — Prismes d'un brun rougeâtre.

Anisate de zinc. $[C^6H^4(OCH^3)(CO.O)]^2Zn + 3H^2O$. — Lamelles incolores, de plusieurs centimètres de longueur.

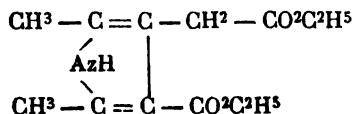
Anisate de cadmium. $[C^6H^4(OCH^3)(CO.O)]^2Cd + 3H^2O$. — Lamelles hexagonales incolores.

G. DE B.

L'ammoniaque considérée comme réactif des acétones doubles dans la position 1.4 ; L. KNORE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 46). — Les acétones doubles dans la position 1.4 se transforment, sous l'action de l'ammoniaque, en dérivés du pyrrol. Ces derniers, en présence d'un acide minéral étendu, colorent en rouge vif des copeaux de pin.

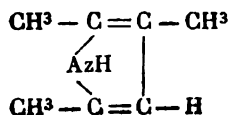
Le β -bromolévulate d'éthyle $CH^3-CO-CHBr-CH^2-CO^2C^2H^5$, chauffé avec de l'éther sodacétylacétique, fournit du *diacétoglutarate d'éthyle*, huile rouge, se décomposant à la distillation. Ce corps, traité à chaud par l'acétate d'ammonium en solution acétique, présente la coloration caractéristique indiquée plus haut.

Le dérivé du pyrrol, qui se produit sous l'effet de l'acétate d'ammonium, est du *diméthylpyrrolcarbonacétate d'éthyle* :



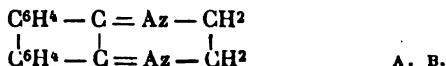
Il se présente en lamelles brillantes, fusibles vers 110° ; il est insoluble dans l'eau, dans les alcalis et les acides étendus ; il se dissout dans l'alcool, la benzine, l'éther et le chloroforme.

A la longue, cet éther se dissout à chaud dans la soude ; les acides précipitent de cette solution des prismes fins d'*acide diméthylpyrrolcarbonacétique*. Il fond à 196° en se décomposant en triméthylpyrrol



A. B.

Contribution à l'étude des diamines diatomiques; ARTHUR T. MASON (*D. ch. G.*, t. 19, p. 112). — On chauffe un mélange d'éthylène-diamine et de phénantrènequinone dissoute dans l'acide acétique cristallisable, puis on ajoute de l'eau. Il se forme un précipité abondant. On le décolore par le noir animal; on le fait cristalliser dans l'alcool. Il se présente en aiguilles fines, un peu jaunâtres, fusibles à 180°,5; il distille sans altération à une haute température. Sa formule est



Sur les bases dérivées du violet de Paris et de la fuchsine; H. WICHELHAUS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 107). — Le violet de Paris est constitué par un mélange, à parties égales environ, de deux bases : l'une cristalline, l'hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol; l'autre amorphe, qui est constituée par le dérivé pentaméthylrique. On les sépare par une série de traitements à l'éther de pétrole, qui dissout principalement la base hexaméthylrique. Ces deux corps sont scindés, par une ébullition de deux cents heures avec l'acide chlorhydrique concentré, en diméthylaniline et en dérivés de la benzophénone. La base hexaméthylée fournit le corps $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \end{smallmatrix}$ identique à la tétraméthyldiamido-benzophénone de Michler et Dupertuis, fusible à 178°.

Avec le pentaméthyltriamidotriphénylcarbinol, on obtient un dérivé triméthylé $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3). \text{H} \end{smallmatrix}$ fusible à 156°.

La pararosaniline et la rosaniline ordinaire, scindées de la même manière par l'acide chlorhydrique, fournissent de la *diamidobenzophénone* $\text{CO}(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2)^2$ qui cristallise en belles aiguilles fusibles à 237°. Il se forme en outre de l'aniline pour la rosaniline en C^{10} , de l'orthotoluidine pour celle en C^{20} . G. DE B.

Sur le diamido-examéthyltriphénylméthane; MAZZARA et POSSETTO (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 57). — On chauffe pendant quelques heures au réfrigérant à reflux un mélange de 50 grammes d'aldéhyde anisique, 45 grammes d'aniline et 100 grammes d'acide chlorhydrique. On ajoute au liquide de l'acide sulfurique étendu et on entraîne l'aldéhyde anisique inattaquée par un courant de vapeur d'eau. On rend le liquide alcalin, on distille avec la vapeur d'eau pour éliminer l'aniline en excès et on jette le résidu sur un filtre. Le précipité lavé convenablement est redisso-

dans l'acide sulfurique étendu et additionné d'une grande quantité d'eau; il se dépose des résines, qu'on sépare par filtration; on ajoute de la soude caustique, on filtre, on lave, on redissout dans l'acide sulfurique et on reprécipite par l'ammoniaque. Finalement, on purifie le produit obtenu par cristallisation dans le toluène. Il présente toutes les propriétés du diamido-oxaméthyltriphenylméthane $\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2)^2(\text{C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3) + \text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^3$. G. DE B.

Action du sulfure de carbone sur la méta-phénylène-diamine; P. GUCCI (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 206). —

On chauffe au réfrigérant à reflux 30 grammes de phénylène-diamine, 90 grammes d'alcool et 60 grammes de sulfure de carbone. L'appareil communique avec un tube à boule qui renferme du sulfate de cuivre, destiné à absorber l'hydrogène sulfuré formé dans la réaction. Au bout de huit heures on laisse refroidir, on jette sur un filtre les cristaux qui se déposent et on exprime dans du papier à filtrer. Ce corps a pour formule $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix} > \text{CS}.\text{CS}^2$.

C'est un *sulfocarbonate de sulfocarbonyl-phénylène-diamine*. En même temps on obtient une substance jaune à laquelle l'auteur attribue la formule suivante :



et qu'il nomme *disulfocarbonyl-triphenylène-diamine*.

Les eaux mères renferment en outre un corps jaune amorphe très soluble dans l'alcool et dans l'ammoniaque, dont l'auteur poursuit l'étude. G. DE B.

Sur les acides thymyl-phosphoriques; G. DISCALZO (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 278). —

Chlorure monothymyl-phosphorique. $\text{POCl}^2(\text{O}.\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}^3.\text{C}^3\text{H}^7)$. On chauffe au réfrigérant à reflux des quantités équimoléculaires d'oxychlorure de phosphore et de thymol; le dégagement d'acide chlorhydrique ayant cessé, on distille dans le vide. Sous la pression de 300 millimètres, le chlorure de l'acide thymyl-phosphorique distille sous la forme d'un liquide incolore à une température de 246-249°. Sous la pression de 760°, il bout à 280-285° en se décomposant légèrement.

Acide monothymylphosphorique $\text{PO}(\text{OH})^2(\text{OC}^6\text{H}^3.\text{C}^3\text{H}^7.\text{CH}^3)$. — On l'obtient par la décomposition du chlorure précédent par l'eau. C'est un liquide huileux plus lourd que l'eau, dans laquelle il est peu soluble, qui se décompose profondément par la distillation en donnant du thymol et de l'acide métaphosphorique.

Par addition de chlorure de baryum à la dissolution ammoniacale, le sel de baryum se précipite en écailles, qui renferment quatre molécules d'eau de cristallisation. Ce sel est assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Chlorure dithymylphosphorique $\text{POCl}(\text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{C}^3\text{H}^7)_2$. — On chauffe au réfrigérant à reflux 1 molécule de POCl_3 et 2 molécules de thymol. On rectifie dans le vide. Le chlorure obtenu distille à $330\text{--}340^\circ$ sous la pression de 320 millimètres. C'est un liquide incolore, légèrement fluorescent.

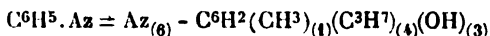
Acide dithymylphosphorique $\text{PO}(\text{OH})(\text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{C}^3\text{H}^7)_2$. — On décompose par l'eau le chlorure précédent. L'acide obtenu est insoluble dans l'eau; son sel de baryum cristallise en fines aiguilles renfermant $5\text{H}_2\text{O}$ et douées d'une saveur des plus amères; il est très soluble dans l'alcool; ses dissolutions alcooliques saturées précipitent par l'addition d'eau.

On peut également préparer l'acide dithymyl-phosphorique en saponifiant le phosphate neutre de thymyle par la potasse alcoolique.

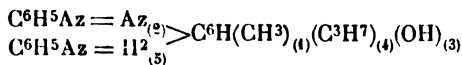
G. DE B.

Constitution du phénylazothymol et du phényldisazothymol; G. MAZZARA (*Gaz. chim. ital.*, t. 15, p. 228). — En soumettant le phénylazothymol et le phényldisazothymol à l'action du chlorure stanneux, on obtient des composés amidés. Par oxydation au moyen de chlorure ferrique, ces derniers se transforment en thymoquinone $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)_{(1)}(\text{C}^3\text{H}^7)_{(4)}(\text{O}^2)_{(2,5)}$ et en oxythymoquinone $\text{C}^6\text{H}(\text{CH}^3)_{(1)}(\text{C}^3\text{H}^7)_{(4)}(\text{O}^2)_{(2,5)}(\text{OH})_{(3)}$.

La formation de ces substances conduit à attribuer au phénylazothymol la formule de structure suivante



et à représenter le corps disazoïque par le schéma



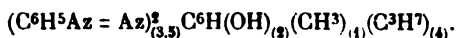
G. DE B.

Sur le phénylazo- et le phényldisazo-carvacrol; G. MAZZARA (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 214). — En faisant agir à une basse température le chlorure de diazobenzol sur une dissolution alcaline de carvacrol, il se forme un précipité d'un jaune rougeâtre, qui, après quelque temps, se sépare nettement du liquide; on filtre, on lave et on fait digérer le produit avec une dis-

solution d'hydrate de potassium; le liquide alcalin, additionné d'acide chlorhydrique, fournit un précipité qu'on purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole. On obtient de magnifiques cristaux d'un jaune rougeâtre, fusibles à 80-85°, ayant pour formule $C^6H^5.Az = Az_{(5)}.C^6H^3(OH)_{(2)}(CH^3)_{(1)}(C^3H^7)_{(4)}$.

Par réduction au moyen du chlorure stanneux et oxydation successive par le chlorure ferrique, on obtient de la thymoquinone.

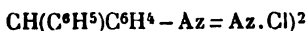
Lorsqu'on traite le produit fourni par le chlorure de diazobenzine et le carvacrol par la potasse caustique, une partie ne se dissout pas; cette partie, purifiée par cristallisation dans un mélange de chloroforme et d'alcool, se présente sous la forme d'aiguilles soyeuses rouge brun, fusibles à 126°, et qui ont pour formule :



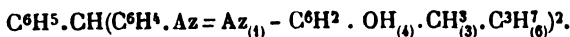
Ce *phényldisazocarvacrol*, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit un diamidocarvacrol qui, oxydé par le chlorure ferrique, se transforme en oxythymoquinone fusible à 138-145°, et soluble dans KOH.

G. DE B.

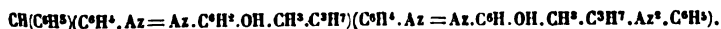
Sur quelques nouveaux dérivés azoïques du carvacrol; G. MAZZARA. — (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 305). — En faisant agir le chlorure de bidiazotriphénylméthane



sur le carvacrol, on obtient un dérivé azoïque, qui a pour formule



Ce corps est amorphe et de couleur rouge; il fond vers 130° et se dissout dans la potasse caustique. Chauffé à 100°, il perd de l'eau en donnant un anhydride formé par l'union de 2 molécules de substance avec élimination de 1 molécule d'eau. Ce dérivé azoïque, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit de la thymoquinone. Il peut se combiner au chlorure de diazobenzine en donnant un composé rouge, insoluble dans KOH, qui a pour formule :



Ce composé est susceptible de donner un anhydride lorsqu'on le chauffe vers 100°.

G. DE B.

Sur l' α -naphtylamine-phthaléine; A. VANNI. — (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 346). — On chauffe pendant deux heures à 150° 9 parties d' α -naphtylamine et 5 parties d'anhydride phthalique. Le

produit obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool et dans le chloroforme.

La phtaléine $C^{10}H^4 - C(AzH.C^{10}H^7)^2$ cristallise en lamelles pris-



matiques, fusibles à 165,5-166°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, très solubles dans la benzine et dans le chloroforme.

L'acide nitrique concentré la dissout légèrement à chaud en se colorant en jaune.

Le perchlorure de fer n'altère pas sensiblement la dissolution alcoolique.

La potasse caustique fournit à chaud une matière oléagineuse, qui cristallise par le refroidissement. Le perchlorure de fer la transforme en une poudre bleue.

G. DE B.

Recherches sur la *Diosma crenata*; P. SPICA (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 195). — La *Diosma crenata* est une plante originaire du cap de Bonne-Espérance; elle appartient à la famille des rutacées. Ses feuilles rappellent comme aspect celles du séné; leur odeur et leur saveur sont analogues à celles de la menthe poivrée. On emploie ce végétal dans les affections chroniques des organes génito-urinaires et le catarrhe de la vessie.

Dans cette première communication, l'auteur s'occupe de l'huile essentielle.

Préparation de l'essence. — Le meilleur procédé est le suivant. On pulvérise grossièrement les feuilles et on les épuise par l'éther. Le liquide verdâtre est évaporé et distillé à l'aide d'un courant de vapeur d'eau. Il passe une huile légère douée d'une odeur rappelant à la fois la menthe et la bergamote. 1,000 parties de feuilles donnent environ 6,5 parties d'huile. Cette dernière est constituée par un mélange d'un phénol (stéaroptène) et d'un corps insoluble dans la potasse caustique. L'auteur nomme ce dernier *diosmaléoptène*. Préparé à l'état de pureté, il se présente sous la forme d'une huile incolore, dont l'odeur rappelle absolument celle de la plante, et qui bout à 204-206°. D'après l'analyse, la formule du diosmaléoptène est $C^{10}H^{18}O$.

Le sodium se dissout dans le diosmaléoptène en colorant le liquide en brun; la dissolution, additionnée d'eau et débarrassée par filtration de l'huile inattaquée, précipite par l'acide chlorhydrique. La dissolution acide est épuisée par l'éther; par évaporation du dissolvant, on obtient une huile brune, douée d'une forte odeur de thymol, dont la majeure partie distille à 230-232°.

On obtient un liquide jaunâtre très peu soluble dans l'eau, qui n'est pas coloré par le chlorure ferrique. L'auteur envisage cette substance comme un homologue inférieur du camphre et le nomme *dioscamphre*. Sa formule est $C^8H^{12}O$.

Dioctéaroptène. — C'est la partie de l'essence brute soluble dans les alcalis. On l'isole en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution alcaline de l'essence, et en épuisant par l'éther; par l'évaporation du dissolvant, on obtient de longues aiguilles aplaties souillées d'une huile brune qu'on enlève par expression dans du papier à filtrer. On achève la purification en dissolvant dans l'alcool bouillant et en ajoutant assez d'eau pour produire un trouble permanent. Par le refroidissement il se dépose de beaux cristaux blancs doués d'une odeur camphrée particulière, fusibles à 82° , et bouillant vers 220° , en se décomposant. Le chlorure ferrique colore sa dissolution alcoolique en vert-pomme, qui vire au vert-bouteille par un excès de réactif. Il se dissout dans les alcalis caustiques et est insoluble dans le carbonate d'ammonium.

Sa formule correspond à l'expression $C^{10}H^{16}O^3$, tandis que Flückiger, qui a décrit cette substance sous le nom de diosphénol, lui attribue la formule $C^{14}H^{22}O^3$.

G. DE B.

Sur les acides α -naphthylamine-sulfoniques; O.-N. WITT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 55). — L'auteur a comparé les dérivés sulfonés de l' α -naphthylamine, obtenus par les trois méthodes suivantes :

1° Action du sulfite d'ammonium sur la nitronaphtaline (procédé de Piria);

2° Action de la chaleur ($180-200^\circ$) sur le sulfate acide d' α -naphthylamine (procédé Navile et Winther);

3° Action de la chaleur sur une dissolution de 1 partie de naphthylamine dans 5 parties d'acide sulfurique concentré.

L'acide obtenu dans ces trois cas est identique à l'acide naphthionique de Piria.

G. DE B.

Sur la camphylamine; GOLDSCHMIDT et SCHULÖF (*D. ch. G.*, t. 19, p. 708). — Pour préparer la *camphylamine*, on dissout dans une quantité suffisante d'alcool 3-5 grammes de *camphoroxyméthylhydride* et on ajoute des morceaux de sodium tant qu'il se produit une réaction.

On jette ensuite la masse dans l'eau, on neutralise par HCl et on dissout dans l'éther l'excès d'anhydride. La solution aqueuse con-

centrée au bain-marie et traitée par la soude est entraînée par la vapeur d'eau. La base liquide distille de 194-196°.

Elle forme des sels avec les acides étendus.

Chloroplatinate $(C^{10}H^{19}Az.HCl)^3PtCl^4$, paillettes dorées qui se décomposent sans fondre au-dessus de 200°.

Sel double de mercure $C^{10}H^{19}Az.HCl, HgCl^2$, paillettes brillantes orthorhombiques.

Oxalate acide de camphylamine $C^{10}H^{19}Az.C^2H^2O^4 + \frac{1}{2} H^2O$, se prépare par addition d'acide oxalique à la solution chlorhydrique; cristaux orthorhombiques peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 194°.

Sulfate de camphylamine $(C^{10}H^{19}Az)^2H^2SO^4 + H^2O$, cristallise en grands prismes rhombiques pyramidés.

Bichromate de camphylamine $(C^{10}H^{19}Az)^2H^2Cr^2O^7$. — Paillettes rouge orangé. Ce sel commence à se décomposer à 70°.

Le *sel d'or* cristallise en paillettes jaunes et le *picrate* en petites aiguilles qui se décomposent entièrement à 194°.

Benzoylcamphylamine $C^{10}H^{17}AzHCOC^6H^5$, s'obtient en dissolvant dans l'éther 2 molécules de camphylamine et 1 molécule de chlorure de benzyle; cristallise en prismes incolores groupés en mamelons fusibles à 75-77°. L'iodure d'éthyle se combine à froid avec la camphylamine.

Camphylphénylthio-urée $CS < \begin{smallmatrix} AzHC^6H^5 \\ AzHC^{10}H^{17} \end{smallmatrix}$, produit de la combinaison à poids équimoléculaires de camphylamine et du sulfocyanate de phényle. Prismes brillants, durs, petits, incolores, fusibles à 118°, solubles dans l'alcool et la benzine.

Action du sulfure de carbone. — La réaction se déclare instantanément et donne un corps solide qu'on obtient en grande quantité en agitant avec du sulfure de carbone la camphylamine brute telle qu'elle est au moment de la réduction de la camphoroximane-hydrate.

Ce corps, fusible à 116°, est la *camphylthiocarbonate de camphylamine* $CS < \begin{smallmatrix} SHAzC^{10}H^{17} \\ AzHC^{10}H^{17} \end{smallmatrix}$.

La soude déplace la camphylamine et donne le *camphylthiocarbonate de Na*



la distillation avec le chlorure mercurique donne une petite quantité de sulfocyanate de camphyle qui se convertit sous l'influence de l'aniline en *camphylphénylthio-urée* $CS < \begin{smallmatrix} AzHC^{10}H^{17} \\ AzHC^6H^5 \end{smallmatrix}$. Ce corps,

traité par l'iode en solution alcoolique, régénère le *sullocyanate de camphyle*.

Il faut conclure de ces faits que la camphylamine est une *base primaire*, capable d'engendrer des produits d'addition avec l'oxyde et le sulfure de carbone.

J. M.

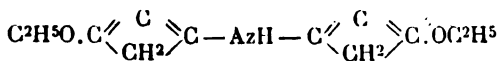
Sur la camphophénylhydrazine; L. BALBIANO (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 246). — A une dissolution de 1 partie de camphre dans l'alcool froid, on ajoute 1 partie et demie de chlorhydrate de phénylhydrazine et 2 parties d'acétate sodique dissous dans 10 parties d'eau. On ajoute assez d'alcool pour tout redissoudre et on chauffe pendant deux heures dans un appareil à reflux. On distille l'alcool et on reprend le résidu sur l'éther. La dissolution étherée, séchée sur le chlorure de calcium, est distillée dans le vide. Le corps obtenu est liquide; il bout à 235-245° sous la pression de 170 millimètres, et ne se solidifie pas à -15°. Sa solution étherée, traitée par HCl gazeux, fournit du chlorhydrate de phénylhydrazine.

Le camphre bromé ne réagit pas sur l'hydroxylamine. En revanche, avec la phénylhydrazine, on a une réaction violente. Même par l'emploi d'un dissolvant, on n'a pu obtenir que du bromhydrate de phénylhydrazine et des corps résineux.

G. DE B.

Sur la constitution de l'alkaloïde solide fusible à 77°, obtenu en condensant l'éther acéto-acétique et la formamide; F. CANZONERI et G. SPICA (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 173). — Les auteurs ont obtenu la base décrite récemment (*Bull.*, t. 44, p. 274), fusible à 77°, en chauffant pendant quatre heures de l'éther acéto-acétique avec du chlorure de zinc ammoniacal. L'éther para-amido-acéto-acétique, chauffé avec du chlorure de zinc seul ou en présence d'éther acéto-acétique, n'a pas donné lieu à la formation de cet alkaloïde.

L'ammoniaque ou la formamide se condensent donc avec 2 molécules d'éther acéto-acétique, et la base fusible à 77° a probablement pour formule



G. DE B.

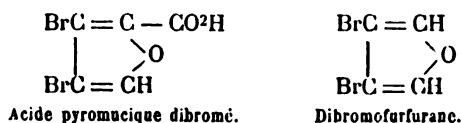
Sur les produits de condensation du pyrrol avec l'alloxane; G. CIAMICIAN et P. MAGNAGHI (*D. ch. G.*, t. 19, p. 106). — En ajoutant quelques gouttes de pyrrol à une

dissolution d'alloxane, il se forme une coloration d'un violet bleu, et il se sépare une grande quantité de lamelles soyeuses. En opérant avec des dissolutions très étendues d'alloxane, on évite la formation de la matière colorante. On dissout 11 grammes d'alloxane dans 800 centimètres cubes d'eau tiède et on ajoute 5 grammes de pyrrol. Par le refroidissement, il se sépare un corps cristallin, d'un gris perle, insoluble dans l'éther, la benzine, l'éther de pétrole et l'eau froide, difficilement soluble dans l'alcool bouillant. Cette substance a pour formule $C^8H^7Az^3O^4$; elle se décompose par la chaleur sans entrer en fusion. La potasse caustique dissout le produit avec dégagement d'ammoniaque; par l'ébullition, le liquide se colore en brun jaune, et, par addition d'acide, il se dépose un corps cristallisé, soluble dans l'éther. Ce corps est peu stable; il se décompose facilement en se transformant en une substance amorphe d'un rouge brun.

G. DE B.

Sur un nouveau furfurane dibromé ; CANZONERI et V. OLIVERI (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 113). — En distillant dans de petites cornues en verre un mélange de 1 partie d'acide pyromucique dibromé avec 2 parties d'hydrate de calcium, il se forme une huile jaune qu'on traite par le carbonate de sodium et qu'on soumet à la rectification, après dessiccation sur le chlorure de calcium. Le produit obtenu est constitué par un furfurane dibromé. C'est un liquide jaunâtre qui brûle à l'air et qui bout à 165-167°. Il est doué d'une odeur éthérée agréable.

Les formules suivantes font ressortir les rapports existant entre l'acide pyromucique dibromé et le nouveau dibromofurfurane.



G. DE B.

Action de l'éther acétylacétique et de l'acétone-dicarbonat d'éthyle sur les dérivés hydrazotiques ; HUGO DE PERGER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2140). — Lorsqu'on chauffe 1 molécule d'hydrazotoluol et 2 molécules d'éther acétylacétique vers 120-125°, on obtient, comme produit de condensation, la *tolylméthyloxyquinizine* soluble dans l'eau et fusible à 143°.

L'hydrazotoluol et l'acétone-dicarbonat d'éthyle se condensent de même en donnant le *tolylméthyloxyquinizine-carbonat d'éthyle*.

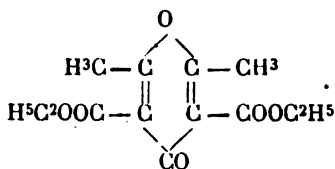
Cet éther peut être saponifié par les alcalis et transformé en acide tolylméthylxyquinizine-carbonique, qui, chauffé au bain d'huile, dégage du gaz carbonique et donne naissance à la tolylméthylxyquinizine.

A. B.

Sur la constitution des bases de la série pyridique; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 18, p. 2967). — L'auteur montre comment l'étude des produits d'oxydation des bases pyridiques peut conduire à la connaissance de leur constitution.

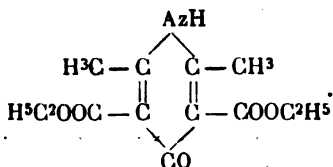
W. G.

Action de l'oxychlorure de carbone sur l'éther cupro-acétylacétique; M. CONRAD et M. GUTHZEIT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 19). — On prend une solution d'oxychlorure de carbone dans la benzine, et on y verse peu à peu la quantité théorique d'éther cupro-acétylacétique dissous dans la benzine; on a soin de refroidir fortement et d'agiter le mélange. On laisse reposer quelques heures, on ajoute de l'eau et on distille la benzine. On traite le résidu par l'éther, qui dissout un corps fusible vers 80°, et ayant pour formule de constitution :



Il se dissout dans les acides acétique, sulfurique concentré et chlorhydrique, dans la benzine, l'alcool, l'éther en excès. Sa solution alcoolique, traitée par la potasse, donne un liquide jaune rougeâtre, réaction que présentent également l'éther chélidonique et autres composés analogues.

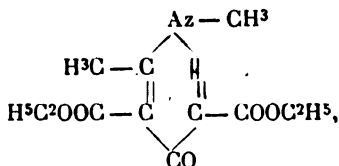
L'ammoniaque agit comme la potasse, en donnant un autre dérivé fusible à 221°, et que l'on peut considérer comme du *diméthylpyridonedicarbonate d'éthyle* :



Il est soluble dans l'alcool bouillant, le chloroforme et l'acide acétique cristallisable. Sa solution chlorhydrique forme avec PtCl_4

un précipité jaune orangé, soluble dans l'eau, fusible à 90°, qui a pour composition $(C^{13}H^{17}O^3AzHCl)^3PtCl^4$.

La méthylamine en solution acétique donne avec le déhydro-diacétylacétonedicarbonate d'éthyle le dérivé

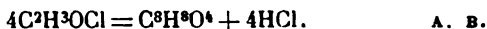


fusible à 193°, qui est le *triméthylpyridonededicarbonate d'éthyle*.

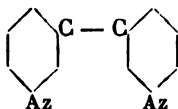
L'aniline se comporte de même en donnant naissance au *phényl-diméthylpyridonededicarbonate d'éthyle*. Ce composé fond vers 170°; il fournit également un chloroplatinate. A. B.

Action du chlorure d'acétyle sur la pyridine ;
M. DENNSTEDT et J. ZIMMERMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 75). — Le chlorure d'acétyle réagit vivement sur la pyridine. Il se forme des produits résineux d'où l'on extrait, au moyen de l'éther, une substance fusible vers 109°, qui ne contient pas d'azote. Ce corps présente toutes les propriétés de l'acide déhydracétique.

La pyridine n'a pour effet que d'enlever de l'acide chlorhydrique au chlorure d'acétyle :



Sur la distillation sèche de l'acide pyridine-sulfonique ;
T. LEONE et V. OLIVERI (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 274). — On soumet par petites portions à la distillation sèche de l'acide pyridine-sulfonique ; le liquide distillé est additionné d'une dissolution très concentrée de potasse. Il se sépare une couche huileuse, qu'on décante et qu'on dessèche sur la potasse fondue. Le liquide, soumis à la distillation fractionnée, se scinde en pyridine (2/3) et en un *dipyridyle* ayant pour formule de structure



Ce corps est solide ; il cristallise en prismes incolores, fusibles à 68°, bouillant à 286-288°. Le chloroplatinate forme une poudre d'un jaune orangé, insoluble dans l'eau froide, dans l'alcool et dans l'éther. G. DE B.

Sur l'arum italicum; G. SPICA et G. BISCARO
(Gaz. ch. ital., t. 15, p. 238). — D'après les auteurs, l'arum italicum renferme un glucoside vénéneux identique à la saponine. Les effets physiologiques de ce corps sont paralysants, de sorte qu'il peut être préconisé comme antidote de la strychnine. Par des expériences directes sur des grenouilles, les auteurs ont démontré que des injections hypodermiques de saponine annihilent l'action de la strychnine préalablement injectée au même animal.

G. DE B.

REVUE DES BREVETS.

Brevets anglais.

259. — *Traitement et purification des lessives alcalines.* — M. E. OWEN, 9, Falkland Road, Egremont (Chester). — 8 janvier 1885. — Ce procédé a principalement pour but d'éliminer les sulfures des lessives provenant des lixiviations de cendres. La liqueur, ayant une densité d'environ 1,300 et débarrassée par décantation des impuretés en suspension, est chauffée presque jusqu'à ébullition au moyen d'un courant de vapeur. On ajoute alors une quantité d'oxyde de plomb suffisante pour décomposer la totalité des sulfures alcalins. Le sulfure de plomb tombe en entraînant la totalité du fer; on fait ensuite cristalliser le carbonate de soude. Les eaux mères sont riches en soude caustique.

L'oxyde de plomb est régénéré par grillage du sulfure.

381. — *Utilisation des charrées de soude dans la fabrication du carbonate de soude.* — MM. ED. PARNELL, et J. SIMPSON, à Liverpool. — 12 janvier 1885. — Les inventeurs substituent la charrée de soude à la chaux employée dans la fabrication du carbonate de soude par le procédé à l'ammoniaque. La solution de chlorhydrate d'ammoniaque, provenant de cette fabrication, est mélangée avec un léger excès de charrée. On chauffe, et le mélange d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque qui se dégage est envoyé, en même temps que l'acide carbonique, dans la solution de chlorure de sodium. L'hydrogène sulfuré qui se dégage est transformé en acide sulfureux par combustion et sert à la fabrication de l'acide sulfurique.

491. — *Nouvelle substance à base de nitro-cellulose.* — MM. W. WILSON, à Middlesex, et J. STROREY, à Lancaster. — 13 janvier 1885. — La nitro-cellulose est dissoute dans un mélange à parties égales d'acétate d'amyle et d'alcool amylique. Suivant les proportions de dissolvant employées et suivant les matières colorantes ou autres ajoutées aux pâtes ou aux vernis ainsi obtenus, on peut donner des applications diverses aux produits obtenus.

731. — *Fabrication du chlore et de l'acide chlorhydrique au moyen de solutions de chlorure de calcium.* — M. T. TWYNAM, à Londres. — 19 janvier 1885. — On élimine d'abord le fer de la solution en traitant celle-ci par une petite quantité de chaux ou par du carbonate de chaux. On ajoute ensuite une quantité de chaux suffisante pour faire passer le chlorure de calcium à l'état d'oxychlorure (au moins 3 équivalents de chaux pour 1 de chlorure). On fait bouillir en maintenant la chaux en suspension jusqu'à ce que la combinaison soit terminée. L'oxychlorure qui se dépose par refroidissement est recueilli. Pour obtenir du chlore, on dessèche ces cristaux, on les chauffe fortement dans un courant d'air sec. La présence de silice facilite la décomposition.

Pour obtenir de l'acide chlorhydrique, on chauffe les cristaux d'oxychlorure en présence de vapeur d'eau et à une température bien plus faible.

800. — *Traitement des solutions de sulfures alcalins par électrolyse.* — MM. H. DEACON et F. HURTER, à Widnes (Lancaster). — 20 janvier 1885. — Ce brevet est relatif à la purification des lessives obtenues dans la fabrication de la soude par le procédé Leblanc. Ces lessives contiennent une certaine quantité de sulfures alcalins. Pour se débarrasser de ceux-ci, les inventeurs font passer dans la lessive un courant électrique faible. Le soufre se dépose sur l'anode et il reste dans la liqueur l'alcali caustique. Le soufre étant mauvais conducteur, il est nécessaire, pour assurer le passage du courant, de l'enlever au fur et à mesure par un moyen mécanique. Si l'on emploie des courants ayant une force électromotrice beaucoup plus grande, on transforme la totalité des sulfures alcalins en sulfates.

1084. — *Revivification de la chaux employée à la purification du gaz.* — M. J. REID, Warwick. — 26 janvier 1885. — L'inventeur décrit un four spécial dans lequel il chauffe la chaux qui a servi à épurer le gaz.

1723. — *Fabrication du bichromate de soude.* — M. W. HIGGIN (Lancaster). — 7 février 1885. — Les solutions alcalines de

chromate, obtenues par fusion et lessivages à la manière ordinaire, sont presque saturées par un acide, puis évaporées à sec. Le monochromate brut ainsi obtenu est broyé, puis additionné avec précaution de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour effectuer la transformation en bichromate. On recueille l'eau mère rouge foncé, qui est une solution très concentrée de bichromate, et on la fait cristalliser. Les impuretés et en particulier le chlorure de sodium sont restés dans la partie insoluble.

1868. — *Conservation du nitrate d'ammoniaque.* — M. PENNIMANN, à Jenkintown (États-Unis); représenté par M. W. LAKE. — 10 février 1885. — Pour préserver le nitrate d'ammoniaque de la déliquescence, l'inventeur englobe le nitrate granulé dans 12 0/0 de pétrole ou dans une quantité un peu plus faible des produits semi-fluides qui restent comme résidus de la distillation des pétroles.

1937. — *Perfectionnements apportés à la fabrication du carbonate de soude.* — MM. ED. PARNELL et J. SIMPSON, à Liverpool. — 12 février 1885. — Les charrées sont traitées en vase clos, et à une température d'environ 100°, par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se forme du chlorure de calcium et du sulfhydrate d'ammoniaque, qui est entraîné par la vapeur d'eau. On fait agir ce sulfhydrate d'ammoniaque sur du bisulfate d'ammoniaque. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré, que l'on utilise, et il se forme du sulfate neutre d'ammoniaque. Ce dernier sel desséché, puis chauffé, fournit la moitié de son ammoniaque, qu'on utilise, et régénère le bisulfate, qui rentre dans la fabrication.

2473. — *Traitement de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux, pour la préparation de soufre pulvérulent.* — M. J. KYNASTON, Kensington Liverpool. — 24 février 1885. — L'inventeur évite la production d'acides thioniques et obtient la totalité du soufre en opérant de la manière suivante: Dans une solution de sulfite de calcium, maintenue en agitation, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré et on fait arriver en même temps une quantité d'acide chlorhydrique réglée de manière qu'il passe un équivalent d'hydrogène sulfuré pour deux d'acide chlorhydrique.

3776. — *Fabrication de gaz hydrogène.* — M. G. MOORE, à New-York; représenté par M. A. REED. — 24 mars 1885. — On utilise pour cette fabrication les produits gazeux provenant de la distillation des résidus de pétroles, des bitumes, etc. On fait agir ces gaz au rouge naissant en présence d'un excès de vapeur d'eau sur du fer, du manganèse, du cuivre, etc., ou des oxydes de ces métaux. En présence de la vapeur d'eau et de l'oxyde métallique,

la totalité du carbone se transforme en acide carbonique, tandis que l'hydrogène reste à l'état libre et n'agit pas sur l'oxyde métallique. Le mélange gazeux produit est débarrassé de son acide carbonique soit par de la chaux, soit par des carbonates alcalins. Dans ce dernier cas, on peut utiliser les bicarbonates alcalins produits.

3894. — *Solution antiseptique.* — M. C. KINGRETT, à Londres. — 26 mars 1885. — On fait une solution alcoolique de résine ou de térébenthine brute; on saponifie par addition d'une solution d'alcali caustique; puis on ajoute à la liqueur alcoolique de savon résineux ainsi obtenue de la créosote, du camphre, du thymol, du phénol, etc.

3895. — *Fabrication des chromates et bichromates.* — M. J. HOOD, 21, Shepherds Bush Road (Middlesex). — 26 mars 1885. — Ce brevet porte sur les points suivants:

1° Fabrication de chromate de sodium en traitant le chromate de potassium brut obtenu par la méthode ordinaire par le sulfate de soude; on sépare les cristaux de sulfate de potassium;

2° Fabrication de chromates d'ammonium par le même procédé;

3° Fabrication de bichromates de sodium et d'ammonium par l'action des sulfates de sodium et d'ammonium sur le bichromate de potassium;

4° Le minerai de chrome est chauffé avec du sulfate de potassium. La masse lixiviée est traitée par du sulfate de sodium ou du sulfate d'ammonium pour obtenir les produits mentionnés dans les deux premières parties. Le sulfate de potassium obtenu rentre dans la fabrication;

5° Production de bichromate de sodium par action de l'acide sulfurique sur le chromate de sodium et séparation du sulfate de soude à froid. Ce sulfate de soude rentre dans la fabrication pour les parties précédemment décrites.

6° Fabrication de chromate et bichromate d'ammonium par action du chlorure ou du sulfate d'ammonium sur le chromate ou bichromate de sodium;

7° Fabrication de bichromate de potassium par l'action à chaud du nitrate de potassium sur le bichromate de sodium;

8° Fabrication de chromate de magnésium et de bichromates de magnésium et de calcium par l'action des chlorures de magnésium et de calcium sur le chromate et le bichromate de sodium.

3923. — *Séparation du cuivre, du nickel et du cobalt.* — MM. WIGGIN et SMEATON JOHNSTONE; George Street, à Birmingham. — 27 mars 1885. — Les trois métaux étant en solution à l'état de

chlorures, nitrates ou sulfates, on les soumet à l'action d'un courant électrique. On emploie une cathode de cuivre et une anode de charbon ou de nickel ou de cobalt impurs. Le cuivre se dépose en totalité sur la cathode. La solution ne renferme plus que le nickel et le cobalt. Si l'on a employé une anode de charbon et qu'on ait agi sur les chlorures, on pourra recueillir le chlore qui se dégage.

4090. — *Purification de la glycérine.* — M. G. PAYNE, à Streatham (Surrey). — 31 mars 1885. — La glycérine est agitée avec différents dissolvants tels que l'acide oléique, l'éther, le sulfure de carbone, l'alcool amylique, qui lui enlèvent ses impuretés.

4228. — *Fabrication d'oxyde de fer.* — M. TH. BAYLEY, à Birmingham. — 7 avril 1885. — Le chlorure de fer en solution est traité par un lait de chaux ou par le liquide provenant de la lixiviation des charrées de soude. Il se précipite de l'oxyde de fer ou un mélange d'oxyde et de sulfure. Le précipité est recueilli, séché et calciné à une température convenable pour obtenir un produit utilisable comme couleur.

4436. — *Fabrication du carbonate de soude et de la soude caustique.* — M. CH. WIGG, à Liverpool. — 10 avril 1885. — Ce brevet est simplement relatif à la description d'appareils.

4669. — *Fabrication de l'acétate d'amylo.* — M. W. WILSON. — 15 avril 1885. — L'alcool amylique est mélangé en quantité équivalente à l'acétate de chaux et l'on fait arriver un excès d'acide chlorhydrique pour assurer la décomposition complète de l'acétate de chaux. On distille pour recueillir l'acétate d'amylo.

5919. — *Fabrication de nitrate d'ammoniaque et de bicarbonate de soude.* — M. J. CHANCE, à Oldbury (Worcester). — 14 mai 1885. — Ce brevet est relatif à la décomposition mutuelle du nitrate de soude, de l'ammoniaque et de l'acide carbonique. Le nitrate de soude du commerce est dissous dans l'eau. La solution est rendue légèrement alcaline, puis filtrée. On l'additionne d'ammoniaque et on y fait passer un courant d'acide carbonique. Il se produit du nitrate d'ammoniaque et du bicarbonate de soude.

7657. — *Séparation de l'hydrogène sulfuré et de l'azote.* — MM. ED. PARNELL et J. SIMPSON. — 24 juin 1885. — Le mélange, contenant une petite quantité seulement d'hydrogène sulfuré, est conduit dans une tour remplie de fragments de pierre sur lesquels on fait couler une solution de monosulfure d'ammonium à 5 0/0. L'hydrogène sulfuré est absorbé. En chauffant légèrement la

dissolution, il se dégage et on peut l'utiliser. Les gaz qui ont traversé la tour sont envoyés dans un laveur renfermant une solution acide, qui absorbe l'ammoniaque entraînée.

8382. — *Préparation de sels d'alumine purs.* — M. H. RICHARDSON. — 11 juillet 1885. — Les solutions acides et impures contenant l'alumine, et provenant du traitement des substances alumineuses, sont d'abord réduites au moyen du sulfite ou de l'hyposulfite de soude. On ajoute ensuite du carbonate de chaux, qui précipite l'alumine et laisse le protoxyde de fer en solution. L'alumine recueillie et dissoute dans divers acides sert à la préparation de sels purs.

8523. — *Fabrication de chloroforme, d'acide acétique et d'acétates purs.* — M. H. NEWTON. — 14 juillet 1885. — Ce brevet est relatif au traitement des acétates bruts provenant de la distillation du bois. Quand on soumet l'acétate brut de chaux à la distillation sèche, on n'obtient qu'une très petite quantité d'acétone bouillant à 56°. On obtient, au contraire, de grandes quantités de diméthylacétal, d'éthylméthylacétal, de diméthylacétone, de méthyléthylacétone, de diéthylacétone, de métacétone et enfin d'autres acétones bouillant à une température plus élevée. Dans la distillation de l'acétate brut, on obtient environ 32 0/0 de liquide.

Ce liquide est traité par de l'eau et du chlorure de chaux et soumis à la distillation, pour obtenir le chloroforme. Le résidu de la distillation est traité pour en extraire l'acide acétique restant.

10491. — *Extraction du nickel et du cobalt de leurs minerais.* — M. L. GROTH. — 4 septembre 1885. — Ce brevet est surtout relatif à la description d'appareils. Le minerai est traité par des gaz hydrocarbonés dans des chambres chauffées. Les particules métalliques sont ensuite extraites au moyen d'électro-aimants.

12745. — *Fabrication du chlorure d'ammonium et du sulfate de potassium.* — M. TH. SCHMIDTBORN et D. JARVES (États-Unis), représenté par M. W. LAKE. — 23 octobre 1885. — En mélangeant des solutions saturées de sulfates d'ammonium et de chlorure de potassium, il se forme du sulfate de potassium, qui se précipite à l'état de cristaux très fins, qu'on sépare et qu'on essore. La liqueur mère renferme du chlorure d'ammonium qu'on purifie par cristallisation.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 12. — Nouveaux procédés de préparation des carbonates cristallisés ; par M. L. BOURGEOIS.

J'ai eu l'honneur de publier, il y a quelques années (*Compt. rend.*, t. 24, p. 991. — *Bull. Soc. chim.*, t. 37, p. 447.), une méthode de production des carbonates cristallisés par fusion des carbonates amorphes au sein d'un chlorure alcalin : ce procédé ne s'applique qu'à ceux de baryum, strontium et calcium, vu la température élevée de la réaction. Je viens aujourd'hui faire connaître, dans cette note, les résultats fournis par deux procédés de voie humide, fondés l'un et l'autre sur la précipitation par le carbonate d'ammonium d'une solution saline surchauffée. On sait que ce réactif donne souvent à chaud des précipités plus cristallins que lorsqu'on le fait agir à la température ordinaire.

I. Lorsqu'on fait bouillir une solution d'un sel ammoniacal tenant en suspension un carbonate, celui-ci se dissout progressivement avec dégagement de carbonate d'ammonium. Cela posé, supposons que le même mélange soit chauffé, non plus à l'air libre, mais en tube scellé, au-dessus de 100° : le carbonate d'ammonium se confindra dans l'espace libre du tube ; une portion du carbonate entrera en dissolution, et, si on laisse lentement refroidir, il y aura retour à l'état initial. Mais il pourra se faire que le carbonate insoluble ainsi régénéré soit cristallin ; si l'opération précédente est répétée plusieurs fois, on conçoit que les cristaux se nourriront aux dépens du carbonate amorphe, et, comme dans les expériences de MM. Sainte-Claire Deville et Debray, le résultat final sera le même en apparence que s'il y avait eu recristallisation au sein d'un dissolvant simple.

J'opérais à la température de 150-180°, sur 0^r,5 de carbonate amorphe précipité, réagissant sur 2 grammes d'un sel ammoniacal, ordinairement chlorhydrate, parfois azotate, en présence de 20 centimètres cubes d'eau. Au bout de quatre ou cinq chauffages suivis de lents refroidissements, la cristallisation totale était produite ; voici les principaux résultats des expériences :

La calcite s'obtient en rhomboèdres primitifs sans modifications,

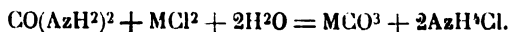
pouvant atteindre 0^{mm},5 d'arête; sa formation n'est pas accompagnée d'aragonite. La *strontianite* constitue des prismes rhombiques courts, à pointement rectangulaire $mg^1 e^{1/2}$; la *withérite* présente en aiguilles fibreuses, très minces, longues de quelques millimètres, se terminant en pointe, souvent groupées en étoiles.

Le carbonate de *plomb* (par l'azotate d'ammonium) s'obtient en aiguilles longues de plusieurs millimètres, où se reconnaissent très nettement les faces $mg^1 e^{1/2}$ de la *cérusite*; les cristaux sont striés transversalement et offrent tout à fait l'aspect de ceux qu'avait préparés M. Riban (*Bull. Soc. chim.*, t. 38, p. 112). Il est à remarquer qu'il se fait toujours en proportions variables un autre carbonate, celui-là hydraté. Il affecte la forme de lamelles hexagonales nacrées très minces, possède la double réfraction uniaxe négative, et est vraisemblablement identique avec l'*hydrocérusite*, minéral très rare de Langban (Suède) et de Wanlockhead (Écosse); ces lamelles sont fréquemment épigénisées en *cérusite*.

Le carbonate de *cadmium*, qui n'a jusqu'à présent été décrit que comme un précipité amorphe, s'obtient aisément en rhomboédres tout à fait semblables à ceux du carbonate de chaux. Leurs dimensions ne dépassent pas 0^{mm},1; ils sont accompagnés de sphérolithes de la même substance; l'hydrogène sulfuré les jaunit instantanément. La matière laisse à la calcination 75,7 0/0 d'oxyde de cadmium (calculé pour $CdCO_3$, 74,4); sa densité est de 4,23.

On n'obtient que des matières amorphes, ou des sphérolithes tout à fait indistincts avec les carbonates de lithium, magnésium, zinc, manganèse, fer, nickel, cobalt, cuivre.

II. Afin de contrôler les résultats fournis par la méthode précédente, j'ai cherché à précipiter lentement, mais en une seule fois, des solutions salines par le carbonate d'ammonium à des températures supérieures à 100°. J'ai réalisé facilement ces expériences en chauffant vers 140° les solutions étendues à précipiter, avec une quantité équivalente d'urée, substance qui, comme on sait, s'hydrate à cette température en se transformant en carbonate d'ammonium. La réaction est terminée en quelques heures d'après l'équation



Voici les principaux résultats obtenus :

La *calcite* s'obtient en petits rhomboédres primitifs, très nets, modifiés par d'autres facettes rhomboédriques; elle est accompagnée d'*aragonite* en longs prismes; la *giobertite* forme des rhomboédres primitifs mélangés de beaucoup de substance amorphe; la *strontianite*, la *withérite* et le carbonate de *cadmium* affectent le

même aspect que les produits correspondants préparés par la méthode précédente.

Avec les sels de plomb, on obtient la *cérusite* en cristaux raccourcis d'une netteté parfaite; ils simulent des quartz bipyramidés, étant formés des faces $b^{1/2} c^{1/2}$ prédominantes et également développées, avec mg^1 accessoires. Ils sont accompagnés du carbonate hydraté décrit plus haut; ce dernier se présente alors en lamelles hexagonales plus belles que celles qu'on obtient par le premier procédé.

Avec les sels de cuivre, la réaction est tout autre; l'acide carbonique n'intervient pas. Il se fait un sel basique de cuivre non carbonaté et dérivant de l'acide du sel employé. Je vérifierai s'il y a identité, dans le cas du sulfate, du chlorure et de l'azotate, avec la brochantite, l'atacamite et la gerhardtite.

Je n'ai obtenu jusqu'à présent aucun produit cristallin déterminable avec les sels de cérium, zinc, manganèse, fer, nickel, cobalt, mercure, argent.

Je me réserve ultérieurement la description plus complète des produits préparés par ces deux méthodes, ainsi que la relation des essais relatifs à d'autres carbonates ou à des mélanges isomorphes (dolomie, alstonite ou barytocalcite, plombocalcite, etc.)

(Laboratoire de M. Fouqué, au Collège de France.)

N° 13. — Nouveau procédé de dosage volumétrique du zinc en poudre (gris d'ardoise de la Vieille-Montagne); par M. F. WEIL.

Mes procédés de dosage volumétrique du cuivre, à l'aide de l'acide chlorhydrique en très grand excès et du protochlorure d'étain, que j'ai déjà appliqués aux titrages rapides et exacts de l'antimoine, du fer, du soufre, des sulfures, du sucre et de la glucose, m'ont conduit à titrer d'une façon analogue, avec rapidité et la plus grande exactitude, le zinc métallique dans le zinc en poudre et même dans le zinc en grenailles.

Théorie du procédé. — En traitant une quantité déterminée de zinc en poudre, par un excès d'une solution de cuivre neutralisée, à titre connu, le zinc métallique renfermé dans la prise d'essai précipite du cuivre équivalent pour équivalent. En titrant ensuite l'excédent du cuivre resté en solution, au moyen du protochlorure d'étain, la différence avec la quantité de cuivre employé indique le cuivre précipité par le zinc. En multipliant ce chiffre par le coefficient 1,0236, on aura la quantité de zinc pur renfermée dans la prise d'essai.

Exécution pratique. — On prépare une liqueur de cuivre, dont

10 centimètres cubes renferment exactement 0^{gr},1 de cuivre pur. A cet effet, on dessèche dans une capsule de porcelaine du nitrate de cuivre pur, dont on achève la calcination complète dans un creuset de platine, sur un brûleur à gaz. On laisse refroidir dans un dessiccateur l'oxyde de cuivre pur ainsi obtenu, et on en pèse 12^{gr},519 que l'on dissout à chaud dans un léger excès d'acide chlorhydrique pur. Le volume est ensuite porté avec de l'eau distillée, dans un vase gradué, au volume de 1 litre. On agite, et l'on a ainsi une solution normale, dont 10 centimètres cubes renferment exactement 0^{gr},1 de cuivre métallique pur.

Au moyen d'une pipette, on verse 50 centimètres cubes de cette liqueur dans une capsule en porcelaine. On neutralise au moyen de l'ammoniaque cette solution acide jusqu'à formation d'un léger trouble, persistant à l'agitation, formé d'un peu d'oxyde de cuivre hydraté en suspension. A ce moment, la liqueur doit encore présenter une faible réaction acide. On fait tomber ensuite au fond de la capsule renfermant cette solution la prise d'essai de 0^{gr},4 de zinc en poudre, et l'on recouvre ce petit tas d'un fil de platine, roulé à sa partie inférieure en spirale plate, et dont la tige montante sort du bain pour permettre de remuer de temps en temps.

Le zinc précipite du cuivre, équivalent pour équivalent. L'opération, à la température ordinaire, ne dure pas plus d'une heure, mais dix minutes seulement, si l'on opère dans une capsule en platine.

La fin de la réaction est indiquée exactement par un témoin en fil de platine, avec lequel on touche la poudre au fond de la capsule. S'il restait encore du zinc non dissous, le témoin se couvrirait instantanément d'un léger enduit noir ou rouge. Si, au contraire, le témoin en platine reste blanc brillant, tout le zinc est dissous et l'opération terminée.

On retire alors le fil de platine, on le lave à la pissette et l'on verse dans la capsule, goutte à goutte, un peu d'acide acétique pour rendre limpide la liqueur au fond de laquelle se trouve le cuivre réduit. La solution surnageante est décantée dans un vase gradué à 100 ou 200 centimètres cubes. On lave suffisamment à l'eau distillée la capsule et le cuivre. On ajoute les eaux de lavage décantées à la liqueur principale et l'on complète le volume à 100 ou 200 centimètres cubes. On agite et on laisse déposer au besoin quelques minutes.

10 centimètres cubes de cette liqueur limpide sont introduits dans un petit matras en verre blanc. On y ajoute deux à trois fois son volume d'acide chlorhydrique pur et l'on titre à l'ébullition

jusqu'à décoloration complète, avec une solution de protochlorure d'étain dont on a fixé le titre sur une solution étendue de cuivre renfermant 0^{gr},04 de cuivre pur par 10 centimètres cubes.

Le résultat obtenu indique la quantité de cuivre en excès dans la solution. En la défalquant des 0^{gr},5 de cuivre employé, on obtient le poids du cuivre précipité par la prise d'essai de zinc. En le multipliant par le coefficient 1,0236

$$\left(\frac{\text{Zn} = 32,5}{\text{Cu} = 31,75} = 1,0236 \right),$$

on obtient la quantité de zinc métallique renfermée dans 0^{gr},4 du zinc en poudre et l'on en déduit la teneur centésimale.

J'ai analysé par ce procédé un échantillon de zinc en poudre (gris d'ardoise de la Vieille-Montagne) : 100 grammes de zinc en poudre ont donné 65^{gr},3 de zinc pur.

La même poudre analysée par l'excellent procédé Frésenius (dosage de l'hydrogène dégagé), procédé très exact et très élégant, mais exigeant des soins minutieux et des appareils compliqués, a donné le même résultat.

Vérification du procédé sur du zinc pur en grenailles. — J'ai pesé un fragment mince de 0^{gr},250 de zinc pur en grenailles que j'ai enroulé de fil de platine et que j'ai traité ainsi qu'il vient d'être décrit :

Résultats. — 0^{gr},250 de zinc pur = 200 centimètres cubes de solution dont 20 centimètres cubes (+50^{cc}HCl) ont exigé pour la décoloration 17^{cc},3 de protochlorure d'étain titré dont 27 centimètres cubes = 0^{gr},04 de cuivre pur.

Par conséquent : 17^{cc},3 de chlorure d'étain pour 200 centimètres cubes = 0^{gr},2563 de cuivre ; 0,5 — 0,2563 = 0^{gr},2437 de cuivre précipité par 0^{gr},250 de zinc métallique pur.

Or, $0,2437 \times 1,0236 = 0^{gr},24945$.

Ainsi, trouvé : 0^{gr},24945 de zinc au lieu de 0^{gr},25 de zinc.

Soit : 99,78 au lieu de 100.

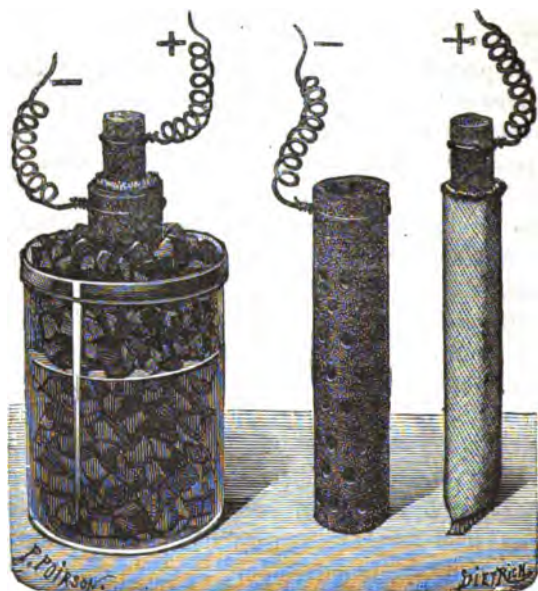
N° 14. — Pile à électrodes de charbon (sans métaux) ;
par MM. D. TOMMASI et RADIGUET.

La nouvelle pile, dont nous donnons ci-contre la figure, renferme comme électrode positive un bâton de charbon recouvert d'une couche de peroxyde de plomb et renfermé dans un sac en toile, qui remplace le papier parcheminé du premier modèle (1). Cette

(1) Le premier modèle de cette pile, celui qui a été présenté à l'Académie des sciences, se composait d'une cuvette rectangulaire en porcelaine, au fond de laquelle se trouvait une plaque de charbon entourée d'une pâte de

électrode, ainsi enveloppée, est placée dans un tube de charbon percé de trous ; le tout est mis dans un vase en verre rempli de fragments de charbon de cornue et d'une solution concentrée de chlorure de sodium ; le niveau de cette solution ne doit pas dépasser le milieu du vase de verre.

Cette pile, dont la force électromotrice est de 0 volt, 6 à 0 volt, 7, ne travaille qu'en circuit fermé. Comme elle se polarise rapide-



ment, elle ne convient que pour les applications qui réclament un courant intermittent. Dans ce cas, la durée de son fonctionnement est extrêmement longue, en quelque sorte illimitée ; plusieurs éléments, en activité depuis deux ans, fonctionnent en effet absolument comme le premier jour du montage.

La seule perturbation qui puisse se produire dans le service de cette pile, résulte de l'évaporation de l'eau, évaporation qui peut être assez rapide selon la température de l'endroit où est placée la batterie. Il est donc urgent de compenser cette évaporation par

peroxyde de plomb constituant l'une des électrodes de la pile. L'autre électrode était formée par une plaque de charbon semblable à la première, mais couverte à sa partie supérieure de fragments de charbon de cornue platinés. Ces deux plaques étaient placées l'une sur l'autre et séparées l'une de l'autre par une feuille de papier parcheminé, disposée de façon à partager la cuvette en deux compartiments parfaitement cloisonnés.

des additions d'eau proportionnées, mais d'eau pure seulement, la quantité initiale de sel demeurant à peu près intacte et, en tout cas, plus que suffisante dans la pile.

Si on laisse la pile se dessécher complètement, il suffit d'y verser de l'eau ordinaire, jusqu'au niveau indiqué pour qu'elle recouvre immédiatement toute son activité. Encore peut-on éviter cette opération en mettant dans le vase un peu de chlorure de calcium; cette substance, éminemment hygrométrique, empêche l'eau de s'évaporer. Cette pile a l'avantage de ne donner lieu à aucune évacuation délétère, et de n'exiger ni manipulation ni nettoyage.

Théorie de la pile à électrodes de charbon. — D'après M. Tscheltzow (1), le passage d'une molécule de peroxyde de plomb à l'état de peroxyde dégage $12^{\text{cal}}, 14$. La chaleur de formation du peroxyde de plomb anhydre (PbO) étant 51 calories, il s'ensuit que la chaleur de formation du peroxyde (PbO^2) est $63^{\text{cal}}, 14$.

Partant de l'action exercée par le charbon sur l'eau (2), on peut expliquer comme suit ce qui se passe dans le vase de la pile :

Le charbon décomposant l'eau, en circuit fermé, il se formerait de l'acide carbonique et l'hydrogène serait mis en liberté, selon l'équation :



Les effets thermiques de cette réaction sont :

$$102,6 - 138,0 = -35^{\text{cal}}, 4.$$

D'autre part, dans le sac qui tient lieu de vase poreux, il y aurait réduction du peroxyde de plomb et formation d'eau, d'après l'équation :



et les effets thermiques de cette réaction seraient :

$$138,0 - 63,14 = 74^{\text{cal}}, 86.$$

La chaleur résultant de ces deux réactions est la somme algébrique de leurs effets thermiques, soit :

$$74,86 - 35,40 = 39^{\text{cal}}, 46.$$

Le volt correspondant, selon certains auteurs, à $46^{\text{cal}}, 3$, la force électromotrice théorique de la pile à électrodes de charbon serait :

$$\frac{39,46}{46,3} = 0^{\text{volt}}, 85.$$

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 8 juin 1885.

(2) D. TOMMASI. Électrolyse de l'eau avec des électrodes de différente nature (*Comptes rendus* du 24 octobre 1881.)

Si l'on admet pour le volt le chiffre de 47^{cal}, 16 adopté par d'autres personnes, on trouve :

$$\frac{39,44}{47,16} = 0^{\text{volts}}, 84.$$

Les mesures directes ont donné le chiffre de 0^{volts}, 6 à 0^{volts}, 7. Cette différence s'explique facilement quand on considère que la pile se polarise aisément et que, outre l'acide carbonique, il peut se former de l'oxyde de carbone, ce qui tendrait à diminuer la chaleur produite par la première réaction ; que, de plus, des actions secondaires peuvent se manifester et qu'enfin ces phénomènes sont certainement influencés par la température, le degré de pureté des matières en présence, etc.

On observe d'ailleurs une différence analogue entre la force électromotrice théorique (2^{volts}, 43) et celle déterminée par expérience (2^{volts}, 2) avec la pile de De La Rive, qui se rapproche le plus de la pile à électrodes de charbon.

**N° 15. — Action de l'aldéhyde éthylique sur la résorcine ;
par H. CAUSSE.**

L'action des aldéhydes sur les phénols a été étudiée pour la première fois par M. Baeyer. Le pivot de cette étude est l'action de l'aldéhyde benzylique sur le pyrogallol (1). Elle a conduit à des conclusions qui, généralisées, ont montré que toutes les aldéhydes se comportent avec les phénols comme l'hydrure de benzoïle. C'est sur les mêmes conclusions que M. Michael (2) a appuyé son travail sur les combinaisons aldéhydo-phénoliques. Mais, dans l'un comme dans l'autre cas, le procédé mis en œuvre n'a fourni de premier jet que des résines ; ainsi la combinaison aldéhydo-résorcinique a-t-elle été décrite, tantôt comme une substance blanche, amorphe, qui, desséchée, brûlait comme l'amadou, tantôt en plaques rondes amorphes et de couleur jaune.

Tel était l'état de la question, lorsque j'ai été conduit à la reprendre en développant le contre-pied des conséquences tirées de l'étude de l'action du chloral sur la résorcine (3).

Considérons un système contenant de l'aldéhyde éthylique, de la résorcine et de l'acide sulfurique étendu. L'action de la chaleur et de l'acide sur ces composés est antagoniste ; en effet, d'un côté ils tendent à réduire à sa plus simple expression la valeur de n dans un polymère aldéhydique, tel que $n(\text{C}^2\text{H}^4\text{O})$, et à ne laisser

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 5.

(2) *Amer. Chem. Journal*, t. 5.

(3) *Comptes rendus*, t. 103.

subsister que la molécule simple C^2H^4O , et de l'autre ils condensent la résorcine en l'éthérifiant.

L'obtention d'un composé simple et défini se trouvait donc ramenée à équilibrer ladite action antagoniste. Ce résultat a été atteint, en opérant avec des liqueurs résorciniques de composition fixe, tandis que les modifications portaient sur la composition de la solution aldéhydique.

Au début, il n'a été obtenu que des substances résineuses, mais en diminuant la concentration de la solution aldéhydique, les produits fournis de premier jet avaient un aspect plus cristallin, ce qui m'a amené au procédé suivant :

On dissout 50 grammes de résorcine dans 500 centimètres cubes d'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, cette solution est placée sur un bain-marie bouillant; on laisse couler par portions de 5 centimètres cubes, et toutes les cinq minutes, une solution d'aldéhyde ainsi constituée : aldéhyde pure à 10 ou 12 vol., 1 gramme; acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, 9 grammes. Bientôt la liqueur se remplit de petits cristaux jaunes, dont le volume augmente rapidement.

A ce moment, il convient de ralentir les affusions et d'entretenir la cristallisation avec lenteur; cette phase de l'opération coïncide avec un certain état d'équilibre, délicat à maintenir; un excès d'aldéhyde même léger suffit pour dissoudre les cristaux qui se déposent ensuite sous la forme de gouttelettes huileuses. Pour les doses ci-dessus indiquées, il a été introduit 300 centimètres cubes de solution aldéhydique; l'opération a duré huit heures, ce qui a donné un rendement de 40 0/0.

La présence dans les liqueurs de certaines substances exerçant sur les cristaux une action dissolvante retarde le moment de leur séparation et entraîne une différence dans la coloration des produits obtenus de premier jet.

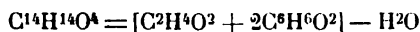
En effet, si on ajoute à la solution résorcinique de l'urée, qui offre la double propriété de dissoudre les cristaux au moment de leur dépôt, et de disparaître au courant de l'opération, on trouve qu'il existe une relation entre la teinte des produits et le poids du réactif.

C'est à une action semblable qu'il convient de rapporter les irrégularités causées par la présence, dans les solutions aldéhydiques, de l'alcool, de l'acide acétique et des polymères de l'aldéhyde; et aussi les difficultés signalées plus haut que présente l'entretien de la cristallisation. Ces inconvénients disparaissent, ou tout au moins sont contrebalancés par l'addition aux liqueurs de $\frac{1}{10}$ de sulfate sodique.

Les cristaux essorés et lavés à la trompe jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par BaCl_2 , possèdent une couleur jaune très accentuée, qui s'atténue beaucoup par la dessiccation. Ils sont insolubles dans l'eau, l'éther sec, le chloroforme et la benzine ; solubles dans l'alcool qui les abandonne en partie altérés. On les purifie avec l'éther anhydre qui les déshydrate simultanément ; au contact de ce liquide, ils tombent en poudre, qui, avec le temps, s'agrége en cristaux jaunes translucides. Ainsi purifiés, ils se décomposent avant de fondre, en dégageant de la résorcine ; ils donnent à l'analyse les chiffres moyens suivants :

C.	67.800
H.	5.71
O.	26.490

Le calcul pour la formule



donne les chiffres :

C.	68.292
H.	5.691
O.	26.017

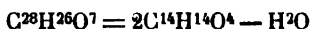
Action de la chaleur. — Elle a pour résultat apparent un changement de couleur et pour effet une déshydration. Desséchés à 100° pendant deux heures, et alors qu'ils ont pris une légère teinte rouge, ils donnent à l'analyse.

C.	69.6
H.	5.80
O.	24.60

Desséchés à 120° , il en résulte une poudre rougeâtre, qu'on enferme dans un flacon bien sec. On ajoute ensuite de l'éther anhydre. Après vingt-quatre heures, les parois se recouvrent de gros cristaux bruns, qui, privés d'éther par dessiccation dans un courant d'air sec, donnent à l'analyse les chiffres moyens suivants :

C.	70.455
H.	5.500
O.	24.025

Le calcul pour la formule



donne

C.	70.886
H.	5.4852
O.	23.6288

Enfin chauffés avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique, sous une pression de 2 atmosphères, ils donnent des produits brun rouge qui cristallisent confusément dans l'éther.

Action de la poudre de zinc — On mélange les cristaux avec vingt fois leur poids de poudre de zinc ; le tout est introduit dans un tube horizontal traversé par un courant d'hydrogène, et chauffé vers 300°. Il se dégage d'abondantes fumées blanches qu'on condense soigneusement ; l'opération terminée, on épuise par l'éther qui, par évaporation, abandonne un liquide visqueux qui se prend en une masse cristalline constituée par la résorcine.

Action de la potasse. — On dissout les cristaux dans la potasse au $\frac{1}{50}$; la solution est chauffée en vase clos pendant dix heures ; après refroidissement, on acidule et épuise par l'éther ; évaporé, ce liquide abandonne des cristaux de résorcine.

Action de l'anhydride acétique. — On chauffe dans un matras scellé 50 grammes d'anhydride saturé des cristaux jaunes à 100°, d'abord pendant quatre heures, et à 140° pendant le même temps. Par refroidissement il se sépare des cristaux blancs incolores accompagnés de gros cristaux bruns souillés par l'eau mère brune. Les cristaux incolores purifiés par l'éther fondent à 282° et donnent à l'analyse

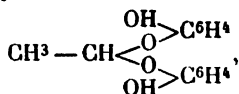
C	64.966
H	5.55
O	29.584

Le calcul pour la formule $C^{18}H^{18}O^6$ donne

C	65.454
H	5.455
O	29.534

Ils représentent donc le dérivé diacétylé et indiquent que dans les cristaux jaunes il y a deux oxhydriles libres.

Conclusions. — L'analyse conduit à la formule brute $C^{14}H^{14}O^4$, qui répond à 1 molécule d'aldéhyde, et 2 molécules de résorcine moins une molécule d'eau ; le dérivé diacétylé montre qu'il n'existe que deux fonctions phénoliques libres ; il était donc à supposer que la molécule d'eau éliminée provenait des deux autres fonctions, ce qui entraîne la conséquence suivante c'est que la molécule d'aldéhyde n'a pas pénétré dans le noyau benzinique. Or l'action de la chaleur, de la poudre de zinc, et la saponification, le prouvent surabondamment. L'ensemble de tous ces résultats conduit donc à donner aux cristaux jaunes la formule de constitution suivante :



qui les rapproche de l'acétal éthylique, et en fait le correspondant de ce corps dans la série aromatique.

N° 16. — Sur la saccharine azoto-sulfurée de Fahlberg;
par M. E. MAUMENÉ.

L'importance de cette matière m'a conduit à bien m'assurer d'abord de son existence et de sa composition vraie. L'étude dont je vais rendre compte a été faite sur un échantillon que je dois à l'obligeance de Fahlberg et de son collaborateur List.

Je crois être utile à eux et aux chimistes, ainsi qu'au public, en publiant des expériences nécessaires pour sortir de la mauvaise voie où tout le monde se trouve engagé.

La saccharine, actuellement fabriquée, n'est pas pure ; elle est formée d'au moins deux parties ; ni dans son ensemble ni par aucune des deux parties, elle ne répond à la formule donnée par son auteur.

Cette formule $C^{14}H^5AzS^2O^6$ est en somme très analogue à celle de la taurine $C^8H^7AzS^2O$; ce qui caractérise la saccharine, c'est une saveur absolument identique à celle du sucre normal (ordinaire, de canne, etc.).

On trouve cette saveur dans l'échantillon qui m'occupe, mais elle n'est pas franche ; elle est plus ou moins gâtée par des substances étrangères.

D'après l'auteur, la saccharine azoto-sulfurée fond vers 200° , non sans se décomposer partiellement ; elle se colore très fortement.

Celle que j'ai examinée peut être fondue avec précaution presque sans aucune coloration et certainement sans décomposition appréciable.

Ces différences avertissaient suffisamment de la non-pureté du produit. Je fus ainsi conduit à un examen plus complet.

La détermination du soufre était indiquée. La matière chauffée avec 6 fois son poids d' AzO^3HO et 30 fois son poids de CO^2NaO , dans un creuset en platine au-dessus d'un bec à couronne devient noire dans une zone de 1 à 2 millimètres qui s'avance de la circonférence au centre et disparaît. En évitant toute fusion, la combustion est complète et il est facile de mesurer le sulfate, puis le soufre.

La saccharine examinée m'a donné ainsi 14,29, déduction de l'humidité ; ce résultat diffère beaucoup de celui que la formule indique : 17,49, il suffit pour montrer que la matière n'est pas pure ; telle qu'elle, elle retient 5,75 d'eau et ne donne pas plus de 1,344 de soufre.

Est-elle au moins homogène ? Un moyen bien simple de le savoir consiste à la traiter par les dissolvants.

L'eau d'abord. Elle dissout la substance presque entièrement, 2^{gr},500 de saccharine azoto-sulfurée, telle quelle, ne laissent pas

plus de 0^{sr},020 d'un résidu très blanc, non cristallin, semblable d'aspect au soufre séparé des hyposulfites. La dissolution est acide au tournesol et colorée très faiblement en jaune (infusion de bois de réglisse).

20 centimètres cubes de cette solution refroidie à + 25°,4 laissent par évaporation au bain d'eau 0^{sr},165, soit 8^{sr},25 au litre.

Fahlberg attribue à son composé, par une solubilité bien plus faible, un peu moins de moitié, 4 grammes par litre à + 15 ou 16°.

Lorsque la matière se dissout (par exemple à raison de 0^{sr},5 dans 200 d'eau), elle montre une grande puissance réfringente. Chaque fragment qui fond s'entoure de couleurs spectrales vives.

La solution, à 8^{sr},25 dans un litre, a été goûtée par 6, 7, 8 personnes. En versant une goutte ou deux dans des quantités d'eau ordinaire variant de 120 à 150 centimètres cubes ; l'identité de la saveur avec celle du sucre normal est unanimement reconnue, malgré des saveurs latérales assez faibles et pendant la dissolution avec des liqueurs diverses, eau-de-vie Cunéo d'Ornano, liquides hydro-alcooliques, etc. La saveur sucrée se conserve avec les altérations plus ou moins prononcées dues aux dispositions individuelles.

Le second dissolvant, au moyen duquel j'ai voulu diviser la matière, a été l'eau-de-vie, ou plus exactement un liquide hydro-alcoolique à 45 centièmes en volume d'alcool.

5^{sr},000 saccharine, telle quelle, délayés dans 105 centimètres cubes de cette eau-de-vie, se dissolvent très complètement avant l'ébullition, avec une teinte jaune grisâtre. En refroidissant, la dissolution abandonne un dépôt cristallin. Voici l'analyse des deux parties, eau mère et cristaux :

Eau mère. — 5 centimètres cubes évaporés au bain d'eau laissent 0^{sr}, 12295 ; soit 25^{sr},09 au litre.

0^{sr},115 de ces 1295, séchés à 100° ont donné 15.645 0/0 de soufre.

Cristaux. — 0^{sr},164 séchés à 100° n'ont pas donné plus de 12,98 0/0.

Évidemment les deux parties sont très différentes. La plus soluble et plus riche en soufre est celle qui présente une saveur très forte de sucre normal, sans être de la saccharine à 17,49.

Les cristaux ont aussi la saveur sucrée, mais bien moins prononcée ; ils sont loin de la composition indiquée.

L'éther m'a donné des résultats analogues ; je les donnerai dans une autre communication.

Enfin j'ai soumis la saccharine, dont il s'agit, à l'action du

chlorure de sodium dont j'ai montré l'utilité pour la distinction des sucres, après avoir découvert le composé de ce chlorure avec le sucre normal, entrevu par Peligot mais non isolé par cet habile chimiste (1). La saccharine donne de beaux cristaux et confirme les résultats précédents. Je publierai les analyses dans la communication prochaine dont j'ai parlé tout à l'heure.

Il résulte de ce qui précède que :

1° La saccharine azoto-sulfurée produite par Fahlberg, d'après sa méthode brevetée, n'est pas une espèce définie. Elle se compose au moins de deux parties ;

2° Ni par elle-même, ni par aucune de ses parties elle ne correspond à la formule donnée par l'auteur ;

3° Elle semble formée de deux parties dont les poids sont égaux, car la moyenne $\frac{15645 + 12.98}{2} = 14.31$ de soufre ; et la sac-

charine, telle quelle, séchée à 100° = 14.29 de soufre ;

4° Ces corps divers, dont la composition n'est pas celle de la saccharine pure, il paraît très probable que des composés peu différents présentent la saveur sucrée.

L'importance de ces sucres azoto-sulfurés est très grande ; je l'ai signalé dans le *Cosmos*, 30 août 1868 ; je prie le lecteur de s'y reporter. M. Pierre Vigier a plaidé la même cause dans la *Gazette de médecine et de chirurgie*, 19 novembre 1886.

Il faut espérer que Fahlberg, averti par les expériences dont je viens de donner le résumé, produira bientôt une matière pure dont l'usage est susceptible du plus bel avenir.

N° 17. — Note sur le dosage de l'azote total dans les matières organiques ; par M. RAULIN, professeur de chimie industrielle et agricole à la Faculté des sciences de Lyon.

Le procédé Dumas est certainement le procédé le plus exact de dosage de l'azote dans les matières organiques, et il a l'avantage de doser l'azote total, sous tous ses états. Mais, dans sa forme primitive, il n'est ni assez rapide, ni assez pratique pour les opérations journalières d'un laboratoire d'analyse.

J'ai cherché à le rendre aussi simple et aussi rapide que les procédés les plus pratiques, sans rien lui enlever de sa rigueur et de sa généralité. L'appareil se compose des parties suivantes :

1° Appareil producteur d'acide carbonique (système Deville à

(1) *Comptes rendus*, t. 72, p. 503, et t. 76, p. 549. — MAUMENÉ, *Traité théorique et pratique de la fabrication du sucre*, t. 1, p. 73. — *Journal des fabricants de sucre*, 11 mai 1871.

production continue), par le marbre et l'acide chlorhydrique pur, suivi de deux flacons laveurs, l'un à l'eau, l'autre à l'acide sulfurique ; les deux vases à marbre et à acide doivent avoir au moins 3 litres de capacité, et le tube à dégagement partant du flacon à marbre doit se relier par un tube en caoutchouc à un autre tube plongeant au fond du vase à acide chlorhydrique, afin d'y dégager lentement de l'acide carbonique qui chasse l'azote et l'oxygène dissous ; une pince de Mohr règle ce courant, et un tube à boules empêche l'air extérieur d'entrer dans le flacon à acide chlorhydrique tout en permettant au gaz carbonique de s'échapper.

2° Cet appareil envoie un courant de gaz carbonique qu'on peut régler à l'aide de deux pinces de Mohr à travers le tube à combustion : c'est un tube en cuivre rouge de 1^m,80 de longueur sur 18 millimètres de diamètre intérieur et 3 millimètres d'épaisseur. Il est entouré de 4 manchons en laiton, laissant entre le tube et eux un intervalle de 5 millimètres, ayant 10 centimètres de longueur, deux tubulures chacun, et communiquant par ces tubulures les uns avec les autres à l'aide de tubes en caoutchouc. Le premier communique avec un robinet à eau ; le dernier est muni d'un tube en caoutchouc pour l'écoulement de l'eau. Deux de ces manchons sont aux extrémités du tube central, les deux autres dans l'intervalle et équidistants. En sorte que pendant l'opération, ces manchons peuvent être traversés par un courant d'eau froide pour refroidir le tube central.

3° Ce tube central, par son extrémité libre, communique, à l'aide d'un tube à dégagement, avec une petite cuve à solution de potasse à demi saturée, qui a à peu près 40 centimètres de hauteur. La solution de potasse est recouverte d'une mince couche d'huile de pétrole pour diminuer la carbonatation par l'air. Sur cette cuve, et à demeure, tenues par les mâchoires d'un support, sont deux éprouvettes graduées de 100 centimètres cubes. Dans la potasse plonge une pipette à deux branches, l'une pouvant s'engager sous chaque éprouvette, l'autre munie d'une boule.

4° Une petite grille à analyses, ayant 25 centimètres de longueur, peut chauffer successivement chacun des intervalles du tube central entre les manchons et être retirée sans déranger le tube qui repose sur des supports. Pour cela il suffit d'enlever les briquettes d'un côté, et de faire tomber deux crochets aux extrémités.

Pour opérer, on commence par introduire dans le tube un cylindre spirale en toile métallique de cuivre rouge, d'un diamètre égal au diamètre intérieur du tube, d'une longueur de 6 centimètres, de manière que son extrémité antérieure soit à 10 centimètres

du manchon antérieur ; ensuite, à l'aide d'un entonnoir en verre à long tube bien sec, on verse 60 grammes d'oxyde de cuivre en petites paillettes ; à la suite on verse le mélange de la matière organique et d'oxyde de cuivre ; le poids de la matière organique doit être tel qu'elle donne à peu près 60 à 80 centimètres cubes d'azote ; on la mêle d'abord à un peu d'oxyde de cuivre en poudre et à 20 grammes d'oxyde en paillettes pour 8 décigrammes de matière. On lave ensuite l'entonnoir avec un peu d'oxyde en paillettes.

On introduit de même un échantillon d'une autre matière organique dans le second intervalle du tube, entre le deuxième et le troisième manchon, avec un cylindre spécial en toile métallique et de l'oxyde de cuivre.

Enfin on introduit un troisième échantillon dans le troisième intervalle.

On met le tube en place, on fait passer le courant d'acide carbonique pour purger le tube, et lorsque le résidu du gaz, non absorbable par la potasse, qui se rend dans la première éprouvette, ne dépasse pas $1/2$ centimètre cube en un quart d'heure, on fait passer le courant d'eau dans les manchons, on absorbe par la pipette le gaz de l'éprouvette, et on opère la combustion du premier échantillon, en allant d'avant en arrière et sans prendre d'autre précaution que de chauffer fortement à la fin pour décomposer tout à fait la matière, et de ne pas dégager le gaz trop abondamment à la fois.

Lorsque le gaz résidu ne paraît plus augmenter, on arrête, avec la première pince de Mohr, le courant d'acide carbonique, on lave le gaz de l'éprouvette avec la potasse de la pipette et on fait la lecture. On absorbe alors le gaz avec la pipette, et on continue le dégagement gazeux. On s'assure alors que le résidu obtenu en un quart d'heure ne dépasse pas $1/2$ centimètre cube. On mesure ce résidu en l'ajoutant au volume précédent, on note la durée de l'opération, *on lit le volume du gaz de la deuxième éprouvette* (éprouvette témoin) après avoir lavé le gaz de l'éprouvette à l'aide de la potasse de la pipette et on passe de suite à la combustion du deuxième échantillon après avoir, avec la pipette, absorbé le résidu gazeux de la burette. On opère de même, et on termine par la combustion du troisième échantillon. Enfin on fait passer l'acide carbonique pendant une demi-heure et on mesure le résidu gazeux.

Pour calculer le poids de l'azote de l'un de ces échantillons, par exemple, on retranche du volume total d'azote obtenu pour cet échantillon les volumes d'oxygène et d'azote dégagés par l'appareil à acide carbonique seul pendant la durée de la combustion.

Soit V le volume de gaz ainsi corrigé ; soit v le volume de gaz permanent de l'éprouvette témoin, et soit p le poids d'azote de même volume, dans les mêmes conditions, le poids d'azote cherché sera :

$$p \cdot \frac{V}{v}.$$

Il suffit donc de calculer p une fois pour toutes. Pour cela on a, avant l'expérience, lavé à l'eau l'éprouvette témoin ; on l'a imparfaitement bouchée, avec un bouchon muni d'un thermomètre, abandonnée à elle-même pendant quelque temps près de la cuve à potasse ; on a lu la température t ; on a placé convenablement l'éprouvette sur la potasse, mesuré le volume v^1 du gaz, lu la pression barométrique H , la hauteur de potasse dans l'éprouvette, et calculé la hauteur h de mercure équivalente. Enfin on a cherché la tension F maxima de la vapeur d'eau à la température t . On aura :

$$p = 1^{\text{m}^{\text{gr}}}, 3 \cdot 0,972 \cdot v : \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - h - F}{760}.$$

N° 18. — **Nouveau procédé de dosage du tanin** ; par M. VILLON, préparateur de l'enseignement de la chimie industrielle à la Faculté des sciences de Lyon.

Aujourd'hui, la valeur commerciale des matières tanantes se détermine par leur richesse tanique et le prix du kilogramme de tanin variable avec l'origine de la matière. Mais la détermination de la richesse tanique présente des difficultés : d'une part le même procédé donne des résultats différents, quand on l'applique à des extraits d'origine différente contenant la même quantité de tanin, et de l'autre, les divers procédés appliqués au même extrait ne donnent pas des résultats concordants.

La matière qu'il importe de doser dans la pratique sous le nom de tanin, c'est ce qu'on appelle *le tanin assimilable à froid*, c'est-à-dire une substance précipitant l'albumine, la gélatine, donnant avec les sels métalliques des précipités colorés, mais ayant surtout la propriété caractéristique d'être absorbé *utilement* par la peau pour former le cuir.

Or, il existe dans les extraits, à côté du tanin, des substances voisines qui jouissent plus ou moins des autres propriétés du tanin mais qui manquent de cette propriété caractéristique : tels que l'acide gallique, l'acide ellagique, l'acide glaucomelonique, l'acide gallamique et même une certaine transformation du tanin en présence de l'acide gallique que j'ai eu l'occasion d'obtenir.

Certains procédés, qui ne reposent pas sur l'emploi de la peau, peuvent doser plus ou moins ces substances et fausser les indications. Et même l'emploi de la peau peut avoir des inconvénients soit en cédant à la solution certains principes, soit en absorbant d'autres substances que le tanin assimilable sans que celles-ci contribuent à former des cuirs.

Parmi les 32 méthodes connues de dosage du tanin, le procédé Hammer par différence de densité avant et après absorption par la peau, le procédé Müntz qui n'est qu'une modification de ce procédé, et le procédé Löwenthal au permanganate de potasse, sont les seuls qui donnent des résultats satisfaisants pour l'industrie.

J'ai imaginé de remplacer la peau que l'on n'a pas toujours sous la main dans un laboratoire et qui peut, comme je l'ai dit, présenter des inconvénients, par une solution d'acétate de plomb convenablement diluée dont l'emploi est plus rapide que celui de la peau et ce procédé est fondé sur la propriété de l'acétate de plomb de précipiter les tanins et non l'acide gallique et ses congénères.

Liebig et Strecker ont les premiers remarqué qu'une solution d'acétate de plomb précipite en jaune une solution d'acide tanique. Stein se fondant sur cette réaction, imagina en 1857 un procédé de dosage du tanin en précipitant celui-ci par une solution d'acétate de plomb en excès à l'ébullition; on recueillait le précipité et on le calcinaient pour peser l'oxyde de plomb qui, formant les $\frac{64}{100}$ du précipité, permettait de réduire facilement le tanin.

Ayant répété ces expériences, j'ai reconnu que le précipité de tanate de plomb varie de composition suivant que l'on opère à froid ou à chaud. Ainsi avec une solution d'acide gallotanique au $\frac{1}{10}$ et une solution d'acétate de plomb au $\frac{1}{40}$ mélangées à volumes égaux, le précipité renferme 49 0/0 de PbO. Le même précipité obtenu à l'ébullition en contient 58 0/0. L'état de concentration des deux liqueurs influe également. Par exemple; le précipité obtenu avec les solutions au $\frac{1}{1000}$ contient 60 0/0 de PbO, tandis que celui obtenu avec les solutions au $\frac{1}{10}$ en renferme 49 0/0. Enfin, si le précipité est formé en présence d'un excès de PbO, il n'a pas la même composition qu'en présence d'un excès d'acide tanique.

D'autre part, je me suis assuré que dans une liqueur renfermant un poids d'acétate de plomb égal à 3 à 5 fois le poids de tanin, le précipité formé a une composition constante. L'addition d'une petite quantité d'acétate de soude favorise la formation du précipité

qui est d'une composition plus uniforme et l'eau ne le dissocie pas.

C'est sur cette remarque que j'ai fondé le procédé suivant :

1° On prépare la liqueur tanique de façon que 100 centimètres cubes contiennent à peu près 2 grammes de tanin, condition qu'il sera toujours facile de remplir par un essai préalable même si l'on n'a aucune indication sur la composition de l'extrait.

2° On prépare une liqueur plombique en faisant dissoudre à chaud : 100 grammes d'acétate de plomb neutre, et 20 grammes d'acétate de soude dans 500 grammes d'eau et portant à 1 litre exactement.

3° On mêle dans un vase à précipiter 100 centimètres cubes de liqueur tanique et 100 centimètres cubes de liqueur plombique, on laisse en contact pendant cinq minutes, on filtre.

4° On prend la densité D de l'acétate de plomb, la densité D' de la liqueur tanique et la densité δ du mélange filtré, à la même température.

5° On calcule alors la proportion de tanin contenue dans la liqueur à essayer de la manière suivante :

Si les deux liqueurs se mêlaient sans précipitation, et sans variation de volume, la densité du mélange serait $\frac{D + D'}{2}$; mais le tanate de plomb disparaissant de la liqueur, la densité est diminuée, et on trouve une différence $\frac{D + D'}{2} - \delta$ qui est positive. Soit Σ la différence de densité produite dans une solution aqueuse, d'un volume égal à 100 centimètres cubes par la disparition d'un même poids de tanin, que celui précipité à l'état de tanate de plomb ; vraisemblablement, $\frac{D + D'}{2} - \delta$ sera proportionnel à Σ , d'où :

$$(1) \quad \left(\frac{D + D'}{2} - \delta \right) A = \Sigma.$$

Cette équation permettra, A étant déterminé une fois pour toutes, de calculer Σ , et de Σ on déduira p poids de tanin en grammes contenu dans 100 centimètres cubes de la solution à analyser, par la table de Hammer qu'on s'accorde à reconnaître exacte.

Cette table peut se résumer dans la formule suivante :

$$(2) \quad p = \frac{\Sigma}{0,00405}.$$

Pour simplifier les calculs, on peut se servir d'un aréomètre

spécial au tanomètre tel que celui que j'ai fait construire, dont chaque degré représente 1 gramme de tanin pour 1,000 centimètres cubes de liqueur. En opérant avec cet instrument comme plus haut, on trouve 3 nombres, a , b , c ; on a :

$$D = 1 + m \frac{a}{10},$$

$$D' = 1 + m \frac{b}{10},$$

$$\delta = 1 + m \frac{c}{10},$$

$$\Sigma = mp;$$

d'où

$$\frac{m}{10} \left(\frac{a+b}{2} - c \right) A = mp$$

ou

$$\left(\frac{a+b}{2} - c \right) \frac{A}{10} = p.$$

Vérification de la formule. — Pour déterminer A , on a pris une solution de tanin pur, obtenue en décomposant le tanate de plomb par l'acide carbonique en grand excès. On y a déterminé Σ par la peau purifiée, séchée et râpée dont l'emploi est combiné aux densités (procédé exact pour une solution de tanin pur); on a déterminé a , b , c , par le procédé au tanate de plomb, calculé Σ , cherché p dans les tables de Hammer ou la formule (2), et comparé à p calculé d'après la première expérience.

La densité de la solution de tanin préparée était 1,011, après absorption par la peau elle n'était plus que de 1,002; $1,011 - 1,002 = 0,009$. En appliquant la formule (2) on trouve $p = 2,222$ (2 gr. 22 de tanin pour 100). En appliquant le procédé au tanate de plomb; $D = 1,011$; $D' = 1,152$; $\delta = 1,0625$.

D'après l'équation (1), on a :

$$\left(\frac{1,011 + 1,152}{2} - 1,0625 \right) A = 0,009$$

ou

$$0,019A = 0,009,$$

$$A = \frac{0,009}{0,019} = 0,474.$$

On a porté la liqueur au double, au triple, au quadruple de son volume par de l'eau et on a comparé les résultats obtenus par le procédé au tanate de plomb avec les résultats calculés d'après l'expérience par la peau :

	Richesse théorique.	Richesse trouvée.
(1).....	2,25	2,26
(2).....	1,125	1,132
(3).....	0,5625	0,571
(4).....	0,28125	0,292

On a ensuite fait des dissolutions contenant des quantités connues de tanin mêlées à des extraits, on a déterminé par ce procédé les poids de tanin contenus dans ceux-ci et dans l'extrait additionné du tanin. On a retranché le tanin de l'extrait et comparé les poids de tanin additionné, trouvés par le calcul, avec ceux obtenus par ce procédé.

Tanin calculé.	Tanin trouvé par le procédé.
3,14 ‰	3,160 ‰
1,57	1,552
2,11	2,141
1,94	1,949
0,52	0,501

La constante A n'est pas la même pour les divers tanins, voici les principales valeurs trouvées par l'expérience :

Acide gallotanique	$\frac{50}{100}$
Acide quercitanique	$\frac{45,3}{100}$
Acide castaneatanique	$\frac{44,8}{100}$
Acide aspidospertanique	$\frac{42,5}{100}$
Acide abieatanique	$\frac{40}{100}$
Acide cachoutanique	$\frac{52}{100}$

J'ai vérifié la valeur du procédé comparativement avec les quatre procédés reconnus les meilleurs. Voici les nombres obtenus sur des extraits de matières tanantes :

		Procédés.				
		Hommer.	Müntz.	Löwenthal.	Barbieri.	Villon.
Écorce.....	N° 1.....	9,01	9,21	9,38	9,30	9,10
	N° 2.....	8,67	8,87	9,18	8,98	8,79
Extrait de châtaignier.	N° 1.....	21,21	22,09	22,58	22,18	21,81
	N° 2.....	19,32	22,21	20,68	20,25	19,62
Extrait de bois de chêne.	N° 1.....	15,50	16,80	16,80	16,20	16,02
	N° 2.....	18,20	19,40	19,90	19,70	18,90
Hemlock	N° 1.....	28,72	28,28	29,80	29,20	29,10
Écorce de grenade	N° 1.....	20,20	20,40	11,20	11,40	11,10

Je me suis assuré que l'acide gallique, l'acide ellagique, etc., ne sont pas précipités en solution étendue par le plomb, en sorte que si on a des extraits renfermant des matières, autres que le tanin, absorbables par la peau, on peut déterminer la somme totale de ces matières et du tanin par un essai par la peau ; déterminer le tanin par le procédé au tanate de plomb, et la différence donnera le poids des matières assimilables par la peau autres que le tanin.

N° 19. — Régénération des acides résidus de la fabrication du coton-poudre; par M. E. ALLARY, chimiste au laboratoire de la ville de Brest.

Ayant eu l'occasion d'examiner des échantillons d'acides résidus de la fabrication du fulmi-coton (dits vieux acides), je les ai soumis, dans le but de les rendre de nouveau utiles aux arts industriels, aux deux opérations suivantes :

1° *Distillation simple.* — L'acide résidu employé, marquant en moyenne 58° Baumé, a été tout d'abord filtré au quartz, après décantation, pour le dépouiller du léger dépôt de fulmi-coton; 100 kilogrammes ont fourni les chiffres suivants :

	kg
	10,077 d'acide azotique à 50° B.
	6,279 d'acide azotique à 10° B.
	82,302 d'acide sulfurique blanc et limpide à 62° B.
Total ...	98,658
Perte ...	1,342
	100,000

En poussant plus loin la distillation, les 82,302 d'acide sulfurique à 62° B. donnent, environ, 67,50 d'acide sulfurique à 66° B. Les acides ainsi régénérés sont suffisamment concentrés pour être de nouveau employés à la fabrication du pyroxyle; l'acide azotique doit être seulement légèrement blanchi ; en dirigeant convenablement la marche de la distillation, on peut d'ailleurs obtenir immédiatement de l'acide à 48° B. et ne présentant que la teinte jaune paille.

2° *Distillation sur nitrate de soude.* — Calculant qu'il serait économique de remplacer, dans la fabrication de l'acide nitrique, l'acide sulfurique ordinaire par les vieux acides résidus, à cause de la plus-value apportée par les produits nitreux dont j'ai déterminé les proportions moyennes, et, prévoyant que j'obtiendrais

ainsi, du premier coup, de l'acide azotique plus fort, j'ai distillé les vieux acides sur du nitrate de soude commercial (nitrate pour engrais), et j'ai obtenu, du premier jet, un acide à 48°,45 B. et même à 49°,40 en séchant préalablement le nitrate. Avec ce degré fort, j'ai obtenu un excédent de rendement très notable, fourni par le vieil acide lui-même.

Ayant eu connaissance de ces essais, un ingénieur de la poudrerie nationale, établie près de Brest pour la fabrication du pyroxylyle, est venu à mon laboratoire se rendre compte des produits obtenus; il m'a tout d'abord objecté qu'une petite quantité de coton poudre pouvant être maintenue en dissolution dans les acides de fabrication, on pouvait craindre des explosions; mais des expériences répétées, faites sur des masses considérables de matières, ont prouvé qu'après décantation et filtration on peut opérer sans crainte. Les faits suivants répondent d'ailleurs aux objections. Il est, en effet, résulté de ces travaux deux choses :

1° La poudrerie nationale dont j'ai parlé a installé la distillation d'une partie de ses résidus acides sur du nitrate de soude, et cette opération va, sans tarder, prendre une grande extension, d'où profit pour le Trésor;

2° Un manufacturier, M. Rousseaux, de Brest, a réalisé, sur une grande échelle, l'application de mes études; il a installé la distillation simple des vieux acides dont la poudrerie lui vend encore une partie. L'acide azotique est vendu comme tel, et l'acide sulfurique dénitriqué est employé, par lui, à la fabrication des superphosphates et des guanos dissous.

Je ne sais si des travaux similaires ont été entrepris dans d'autres poudreries, mais, ce qu'il y a de certain, c'est que les deux applications spéciales dont je viens de parler ont été la conséquence immédiate de ces essais.

L'importance relative de ces études pour les arts industriels et pour les manufactures de l'État m'a fait penser que leur publication pourrait intéresser les lecteurs du Bulletin.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la détermination des forces élastiques des vapeurs par les méthodes statique et dynamique; W. RAMSAY et S. YOUNG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2107). — Regnault a établi jadis (*Mémoires de l'Académie*, t. 26, p. 341) la proposition suivante : Lorsqu'on opère sur un liquide volatil d'une pureté parfaite, les courbes qui représentent la relation entre les températures et les tensions maxima de la vapeur saturante sont identiques, soit qu'on construise la courbe par la *méthode dynamique*, c'est-à-dire en mesurant les températures auxquelles le liquide bout sous des pressions déterminées, soit qu'on ait recours à la *méthode statique*, en mesurant les dépressions mercurielles produites par la vapeur saturante dans la chambre barométrique, à des températures déterminées.

L'exactitude de cette proposition ayant été contestée récemment par MM. Kahlbaum (*D. ch. G.*, t. 16, p. 2476 ; t. 17, p. 1245 et 1263 ; t. 18, p. 2100 ; t. 19, p. 943), Schumann, etc., les auteurs ont construit un appareil dont la description ne saurait trouver place ici et au moyen duquel ils ont vérifié l'exactitude de la proposition de Regnault. Les expériences ont été faites avec l'acide butyrique normal qui, après dix fractionnements successifs, bouillait à 163,55-163°,8 sous la pression de 755^{mm},6.

Entérinant, les auteurs signalent les principales causes d'erreur qui entachent les résultats obtenus par M. Kahlbaum, résultats qui l'ont conduit à imaginer ce qu'il appelle la *rémission spécifique* (*D. ch. G.*, t. 16, p. 2481 ; t. 17, p. 1246 et *Bull.* t. 46, p. 313) et à modifier la définition du point d'ébullition universellement adoptée par les chimistes.

T. S.

Sur la grandeur maxima des gouttes fournies par les alcools, les acides gras et leurs solutions aqueuses; J. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1673-1682). — Nous devons nous borner à signaler au lecteur ce mémoire de physique moléculaire, ainsi que deux communications antérieurs du même

auteur, intitulées : *Les phénomènes capillaires dans leurs rapports avec la constitution et le poids moléculaire des corps* (D. ch. G., t. 17, p. 2294-2317) et *Recherches expérimentales sur le frottement interne et la cohésion spécifique des liquides organiques et de leurs solutions aqueuses* (D. ch. G., t. 19, p. 871-892). T. S.

Sur la température de transformation dans la décomposition chimique ; J.-H. van't HOFF et Ch.-M. van DEVENTER. (D. ch. G., t. 19, p. 2142). — Soient deux systèmes chimiques équivalents : chacun de ces deux équilibres se produit suivant que la température est inférieure ou supérieure à une certaine limite. Les auteurs appellent cette limite la température de transformation au point de transition ; ils l'étudient, ainsi que les phénomènes physiques qui l'accompagnent, dans les quelques exemples suivants :

I. — FORMATION DE SELS DOUBLES.

A. Astrakanite. — Un mélange équimoléculaire de sulfate de sodium $\text{Na}^+\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ et de sulfate de magnésium $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ en solutions aqueuses abandonne un sulfate double cristallisé $\text{Na}^+\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ (astrakanite, simonyite ou blœdite) toutes les fois que la température est supérieure à $21^\circ,5$; toutes les fois au contraire qu'elle est inférieure à cette limite, on obtient séparément les deux sulfates. Les auteurs se sont assurés, par de nombreuses expériences, et en évitant soigneusement la sursaturation, que telle est bien la température de transformation. Ainsi, tandis que l'astrakanite naturelle ou artificielle, au-dessous de $21^\circ,5$, fait prise avec l'eau, lorsqu'elle a été finement pulvérisée ; inversement, les deux sulfates simples, réduits en poudre fine et intimement mélangés, se changent spontanément, si le mélange est maintenu au-dessus de $21^\circ,5$ en une masse cristalline d'astrakanite accompagnée d'eau mère.

Si l'on opère la transformation au fond d'un réservoir thermométrique dont la partie supérieure, et la tige en partie sont remplies d'huile, on constate à partir de $21^\circ,5$ une dilatation anormale considérable en rapport avec la production d'astrakanite. Cette dilatation se poursuit des heures entières, la température restant constante, jusqu'à ce que le sel double soit complètement formé.

La solubilité comparative des sels qui nous occupent offre aussi un point singulier pour $21^\circ,5$; c'est en effet à cette température

que l'astrakanite a précisément même solubilité que les deux sulfates ensemble; au-dessus de cette limite, le sel double est moins soluble, au-dessous, plus soluble que ses composants.

Enfin, on sait que la solubilité des sels est en rapport avec la tension maxima de leur solution saturée, à diverses températures. Les auteurs se sont servis d'un manomètre différentiel formé d'un tube en U avec une colonne d'huile; le haut de chaque branche était en communication avec un récipient vide d'air, dans lequel était d'un côté une solution saturée des deux sulfates, de l'autre une solution saturée d'astrakanite. Ils ont vu ainsi, que cette dernière possède au-dessus de $21^{\circ},5$ une tension moindre que la solution des deux sulfates, et inversement.

B. Racémate d'ammonium et de sodium. — On sait que M. Pasteur, en cherchant à préparer ce sel, l'a vu se dédoubler en les deux tartrates droit et gauche d'ammonium et de sodium (sels de Seignette ammoniacaux) formant des cristaux rhombiques de formule $C^4H^4O^6Na.AzH^4 + 4H^2O$. Depuis, M. Staedel (*D. ch. G.*, t. 11, p. 1752) a réussi à obtenir le racémate double, lequel a été l'objet d'un travail de M. Scacchi (*Rendic. dell'Ac. di Nap.*, 1865, p. 250); ce sont des prismes clinorhombiques de composition $C^8H^8O^{12}Na^2(AzH^4)^2 + 2H^2O$. M. Scacchi a fait voir qu'au-dessous de 28° on obtient les tartrates, tandis qu'au-dessus de cette limite, il se dépose exclusivement du racémate double. Depuis, cette question a fait l'objet d'une importante discussion dans le sein même de la Société chimique; MM. Pasteur, Wyruboff, Jungfleisch y ont pris part (*Bull. Soc. chim.*, t. 41, p. 210-226 et t. 45, p. 52. — *C. R.*, t. 107, p. 428, 507 et 627).

Les auteurs ont vérifié avec le plus grand soin que le point de transformation est bien 28° ; ils ont opéré comme pour l'astrakanite. Ils ont ensuite placé les mélanges au fond d'un réservoir thermométrique et se sont assurés qu'une énorme dilatation avait lieu constamment à $27^{\circ},7$; elle peut durer, pour être complète, jusqu'à soixante heures; au bout de ce temps, tout le racémate est formé.

C. Acétate de cuivre et de calcium. — M. Kopp (*D. ch. G.*, t. 17, p. 1116) avait remarqué qu'en faisant cristalliser des mélanges d'acétate de cuivre et d'acétate de calcium, on obtient tantôt les deux sels simples $Ca(C^2H^3O^2)^2 + H^2O$ et $Cu(C^2H^3O^2)^2 + H^2O$, tantôt le sel double $Ca(C^2H^3O^2)^2 + Cu(C^2H^3O^2)^2 + 8H^2O$. Les auteurs montrent qu'ici encore, il y a lieu de considérer une température de transformation voisine de 70° , au-dessus de laquelle les sels simples se forment, tandis qu'au-dessous, il ne se fait pas de sel double. Ils décrivent une série d'expériences parallèles à celles

qui ont été décrites à propos de l'astrakanite. Ici, on peut se rendre compte de l'état des mélanges, par ce fait que le sel double est bleu, tandis que l'acétate cuivrique est vert. Il y a lieu de remarquer aussi que, contrairement aux exemples précédents, le sel double est ici plus hydraté et se forme à plus basse température que les sels simples. Les auteurs ont remarqué que le point de transformation est plus difficile à saisir que dans les cas précités ; ils le fixent à 65° au plus.

II. — DOUBLES DÉCOMPOSITIONS.

Les auteurs étudient ensuite un exemple plus compliqué dans lequel intervient une double décomposition : la formation de l'astrakanite lors d'un mélange de sulfate de magnésium et de chlorure de sodium :



Ici, le point de transformation est compris entre 30°,6 et 31°,6, soit 31°. Ils ont obtenu ces chiffres directement, et par l'étude de la dilatation, comme plus haut.

L. B.

Appareils de cours; Fréd.-C.-G. MULLER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2175). — I. *Thermomètre*. — L'auteur s'est proposé de construire un thermomètre destiné aux expériences de cours, et dont les indications puissent être visibles à une distance de 8 mètres. Il emploie, dans ce but, comme liquide thermométrique l'acide sulfurique concentré, noirci par l'addition d'un peu de sucre; on a ainsi une dilatation très régulière, 3 fois 1/2 plus forte que celle du mercure. Le thermomètre est à chemise de verre; derrière la tige est une division de 10 en 10° marquée par des traits noirs très apparents sur une bande de carton. Celle-ci est pliée longitudinalement de manière à former en avant un angle dièdre de 120°, ce qui permet la lecture aux auditeurs placés de côté. Les espaces de -10° à +10°, de 90° à 110°, de 190° à 210°, sont peints en rouge; ceux de 40° à 60°, de 140° à 160°, en vert. Diamètre intérieur de la tige, 0^{mm},8; longueur du réservoir, 25 millimètres; largeur, 10 millimètres; prix environ 5 francs.

II. *Galvanomètre*. — Le cadre multiplicateur est horizontal; le barreau aimanté est invariablement lié avec une alidade en aluminium, et des vis de réglage permettent d'équilibrer parfaitement le système oscillant à la façon d'un fléau de balance. L'alidade est divisée sur chacun de ses deux bras en parties égales, et on promène sur sa longueur des cavaliers, de manière à la ramener au

zéro lors du passage d'un courant; ces cavaliers sont choisis de manière à exprimer sans calcul les intensités. Pour des courants intenses, le fil ne fait qu'une fois le tour du cadre; pour de faibles intensités, on emploie 200 tours d'un fil de 2 millimètres. L'appareil n'est pas influencé par le magnétisme terrestre, etc.; les mesures sont rapides (10 à 15 secondes). La sensibilité est telle qu'on peut voir de loin $\frac{1}{1000}$ d'unité de force électromotrice.

L'auteur a construit aussi un rhéostat très simple destiné aux démonstrations. Avec ces appareils, une pile, un voltamètre et deux cuves à électrolyse, il est facile de montrer à un nombreux auditoire le moyen de graduer en unités chimiques le fléau du galvanomètre, et aussi de démontrer la loi de Faraday sur les équivalents électriques.

III. *Démonstration du principe des piles à courant constant.* — L'appareil se compose d'un vase de verre cylindrique au fond duquel est placé un disque de cuivre; celui-ci forme le pôle positif de l'élément par l'intermédiaire d'une tige verticale de cuivre protégée par une gaine isolante. Le pôle négatif est formé par un disque de zinc horizontal suspendu par une tige verticale en cuivre. Un couvercle qu'elle traverse à frottement permet de maintenir un intervalle plus ou moins grand entre les deux disques. Le liquide excitateur est l'acide sulfurique étendu. On montre avec le galvanomètre décrit plus haut que le courant produit n'est pas constant et que des bulles d'hydrogène apparaissent sur le cuivre; puis on verse à la surface du disque de cuivre une couche d'oxyde cuivrique. Les bulles cessent aussitôt, et en même temps toute polarisation: le courant devient constant, et l'oxyde de cuivre se réduit. Une solution très concentrée de sulfate de cuivre agit à la façon de l'oxyde (pile de Daniell), mais moins énergiquement. En faisant varier la distance des deux disques, on fait varier la résistance intérieure, et, par suite, on peut démontrer la loi d'Ohm.

En remplaçant le disque de cuivre par un disque de platine, on peut montrer que, si on couvre celui-ci d'une couche d'acide nitrique, la polarisation cesse (pile de Grove). On peut encore opérer avec l'acide chromique comme agent de dépolarisation. L. B.

Deux expériences de cours; M. ROSENFELD (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1899). — Les expériences en question sont relatives à l'électrolyse de l'acide chlorhydrique pur au moyen d'un appareil imaginé par l'auteur et à la sublimation du soufre dans un courant d'anhydride carbonique.

T. S.

Sur des cristaux mixtes; F. HERMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2235). — L'auteur rappelle l'attention sur un fait singulier déjà indiqué par lui dans un premier mémoire (t. 19, p. 702) : savoir la cristallisation simultanée en diverses proportions de deux corps formant un passage entre la série grasse et la série aromatique.

Le *succinylsuccinate d'éthyle* $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5 \end{array}$, analogue à l'éther acétylacétique, est, comme l'a montré l'auteur lui-même, identique avec le *quinonetétrahydroparadicarbonate d'éthyle*. Il cristallise en prismes anorthiques, montrant, après purification parfaite, une très légère teinte verdâtre et une belle fluorescence bleu clair. Le point de fusion est 127°; la solution alcoolique se colore fortement en rouge cerise par Fe^2Cl^6 .

Par les agents oxydants, le produit précédent perd deux atomes d'hydrogène et se convertit en *quinonedihydroparadicarbonate d'éthyle*, lequel cristallise en prismes rhombiques vert jaunâtre, avec fluorescence bleu clair, fusibles à 133°; leur solution alcoolique se colore en vert bleuâtre par Fe^2Cl^6 .

Ces deux corps, que nous appellerons pour abrégé A et B, ont d'ailleurs fait l'objet d'une étude cristallographique et optique complète de M. Arzruni (*Zeits. f. Kryst.*, t. 1, p. 449, et t. 10, p. 4), et sont, comme on le voit, presque isomères ($A = 256$ et $B = 254$). Les faits suivants démontrent qu'ils sont susceptibles d'isomorphisme, lorsqu'on fait cristalliser des mélanges de A et B en solution étherée (dissolvant dans lequel les deux corps sont également solubles) et aussi dans d'autres dissolvants. L'auteur a fait de nombreuses expériences qui l'ont conduit aux conclusions suivantes :

1° L'évaporation des solutions mixtes de A et de B fournit des cristaux mixtes;

2° Si le rapport $\frac{A}{B}$ dans le mélange est compris entre les limites 8 et $1\frac{1}{2}$ inclusivement, il se forme simultanément des cristaux anorthiques et orthorhombiques, respectivement isomorphes avec A et B. Les premiers offrent la composition constante A^8B et fondent à 124°,5; les seconds AB^2 et fondent à 127°;

3° On peut obtenir en cristaux anorthiques tous les mélanges compris entre A et A^8B , et en cristaux rhombiques tous ceux compris entre AB^2 et B.

Dans ces séries, les points de fusion, réactions, colorées, etc., varient d'une manière continue et sont moyennes des propriétés des composants.

L. B.

Sur l'association chimique de l'acide sulfurique et de l'eau dans ses rapports avec les variations du poids spécifique et les phénomènes calorifiques concomitants; D. MENDELÉEFF. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 379-389 et 400-406 et *Bull.*, t. 48, p. 323). — Nous nous bornerons à signaler au lecteur ces deux mémoires de mécanique chimique qui ne nous paraissent point susceptibles d'être résumés d'une manière simple.

T. S.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur des combinaisons de l'anhydride arsénieux avec les chlorures, bromures et iodures de potassium et d'ammonium; Fr. RUDORFF (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2668). — J.-P. Emmet obtint en 1830 (*Silliman amer. Journ.*, 1^{re} s., t. 18, p. 58) des précipités blancs en mélangeant de l'iodure de potassium avec une solution d'acide arsénieux ou d'arsénite de potassium, ou en ajoutant de l'iode à une solution de ce dernier sel; le précipité offrait la composition $2\text{KI} + \text{As}_2\text{O}_3$. Plus tard, Ed. Harms (*Ann. Chem. Pharm.*, t. 91, p. 171) annonça que le composé précédent pouvait se combiner avec 2 ou 6 KOH. Enfin MM. H. Schiff et R. Sestini (*Liebig's Ann. Chem.*, t. 228, p. 72) ayant repris ces études, obtinrent des précipités amorphes, inaltérables à 180°, perdant de l'eau à 220°, de l'anhydride arsénieux à 330°. La composition était $\text{KI} + 2\text{As}_2\text{O}_3 + 0 \text{ à } \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. On obtenait un produit analogue avec le bromure de potassium, rien avec le chlorure ou le fluorure.

Lors de la publication de ce mémoire, l'auteur était occupé de l'étude de ces mêmes produits et de produits analogues; il a pu obtenir des substances cristallines; voici le résumé de ses observations.

Il y a lieu d'employer de l'arsénite de potassium préparé dans le laboratoire, de préférence au produit commercial qui est toujours un peu hydraté et carbonaté. En mélangeant à la température ordinaire une solution à 20 0/0 d'arsénite de potassium avec une solution à 5 0/0 d'iodure de potassium, il ne se fait aucun précipité, mais, si l'on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique, le précipité se produit aussitôt. C'est une matière granuleuse amorphe, très peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition,

soluble dans les alcalis caustiques, mais *non carbonatés*. L'analyse conduit à la formule $KI + 2As^3O^3$ + une certaine quantité d'eau. Si on fait bouillir l'eau mère tenant en suspension le précipité, celui-ci se dissout en grande partie et cristallise par refroidissement.

Pour préparer la substance, on dissout dans 1^{lit},6 d'eau 100 grammes d'arsénite à 65,5 0/0 d' As^3O^3 , on fait passer jusqu'à refus un courant d'acide carbonique, on chauffe fortement et on ajoute 24 grammes d'iodure de potassium. La liqueur, filtrée bouillante s'il y a lieu, est abandonnée à un très lent refroidissement; il est bon de mettre dans le cristalliseur des lames de verre poli pour multiplier les parois. On trouve celles-ci incrustées d'un revêtement cristallin très adhérent et dur; on peut y distinguer au microscope des prismes hexagonaux basés. Ce produit retient avec énergie des inclusions d'eau mère; pour l'en débarrasser, il faut le chauffer à 120° sur son support dans l'acide carbonique; il se détache alors et se pulvérise facilement; on peut le laver à fond, le sécher à 150° dans l'acide carbonique. Les cristaux ne perdent plus de leur poids, et on peut les chauffer sans altération jusqu'à 220°.

Ce produit et ceux dont on fera mention plus loin ont été analysés; l'acide arsénieux a été dosé par une liqueur titrée d'iode; le chlore, le brome et l'iode par l'azotate d'argent additionné d'acide nitrique; la potasse, en calcinant le produit avec un excès de sel ammoniac, reprenant par l'acide sulfurique, etc., et pesant le sulfate. On avait soin de défalquer la petite quantité de carbonate de potassium interposé; on faisait pour cela un essai alcalimétrique à l'orangé de méthyle. Il y a lieu de remarquer que tous les produits préparés comme il a été dit sont anhydres.

Combinaison iodopotassique. — Décrite plus haut. Sa formule brute est $KI + 2As^3O^3$.

Combinaison bromopotassique. — On dissout dans 400 centimètres cubes d'eau bouillante 100 parties d'arsénite de potassium du commerce, on y ajoute 20 parties d'acide arsénieux, on fait passer jusqu'à refus un courant d'acide carbonique, et on laisse refroidir. Il se dépose de l'arsénite de potassium; on prend 420 centimètres cubes de l'eau mère, on y ajoute 580 centimètres cubes d'eau, on fait bouillir et on y introduit 20 grammes de bromure de potassium. On fait refroidir très lentement; il se dépose un corps tout à fait analogue au précédent, en croûtes cristallines très dures et adhérentes, formées de petits prismes raccourcis à 6 ou 12 pans. Composition $KBr + 2As^3O^3$.

Combinaison chloropotassique. — La préparation du produit pur est plus délicate, parce qu'il peut se faire aussi une autre matière. On dissout 100 grammes d'arsénite dans 400 centimètres cubes d'eau bouillante, on sature d'acide arsénieux, puis d'acide carbonique. Puis, dans 500 centimètres cubes de la solution, on introduit à l'ébullition 24 grammes de chlorure de potassium. Par refroidissement, il se fait un dépôt cristallin semblable aux précédents, mais plus soluble; sa formule est $\text{KCl} + 2\text{As}^2\text{O}^3$.

On obtient plus facilement une autre combinaison de KCl avec As^2O^3 en opérant comme il suit : on dissout 100 parties d'arsénite de potassium du commerce dans 200 parties d'eau, on sature par l'acide carbonique, et on ajoute une solution de 30 parties de chlorure de potassium dans 150 parties d'eau. Le mélange étant fait à la température ordinaire ne tarde pas à se troubler; il s'y fait un précipité cristallin formé de petites lamelles hexagonales très minces, ayant l'aspect du talc. On peut les redissoudre en les chauffant dans leur eau mère, et laisser refroidir très lentement, on obtient ainsi de beaux échantillons. On ne peut les laver à l'eau sans les décomposer; pour en faire l'analyse, on ne peut que les presser entre des feuilles de papier buvard. Les cristaux résistent à une température de 200° ; l'analyse conduit à la formule $\text{KCl} + \text{As}^2\text{O}^3$, en négligeant la petite quantité variable d'eau qu'on trouve toujours et qui est interposée.

L'auteur a préparé des combinaisons analogues à base de sels ammoniacaux. Il avait eu l'idée de faire recristalliser les combinaisons potassiques au sein d'une solution d'ammoniaque; il avait ainsi obtenu des combinaisons mixtes ammoniaco-potassiques. Il prépare les combinaisons ammoniques de la manière suivante :

Combinaison iodo-ammonique. — On étend l'ammoniaque ordinaire du double de son volume d'eau, et on sature à chaud par As^2O^3 ; on prend 400 centimètres cubes de cette solution, on y ajoute 1 litre d'eau, puis 21 grammes d'iodure d'ammonium à chaud. On obtient des croûtes cristallines, formées de petits prismes hexagonaux basés très nets, tout à fait analogues au sel potassique. Ils résistent à la température de 180° et offrent la composition $\text{AzH}^4\text{I} + 2\text{As}^2\text{O}^3$.

Combinaison bromo-ammonique. — On ajoute 600 centimètres cubes d'eau et 14^{gr},5 de bromure d'ammonium à 400 centimètres cubes de la solution précédente d'arsénite d'ammonium; il se dépose des croûtes cristallines du produit $\text{AzH}^4\text{Br} + 2\text{As}^2\text{O}^3$.

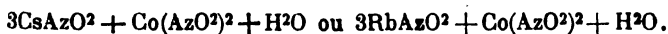
Combinaison chloro-ammonique. — On ajoute à chaud 16 grammes de sel ammoniac à 400 centimètres cubes de la solution précédente

d'arsénite de potassium; il se dépose des croûtes cristallines de $\text{AzH}^4\text{Cl} + \text{As}^2\text{O}^3$.

Avec l'arsénite de sodium, on obtient des produits analogues qui seront décrits ultérieurement.

L. B.

Sur des azotites doubles de césium et de rubidium; Th. ROSENBLADT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2531). — L'auteur a préparé et étudié des azotites doubles de cobalt et de césium ou rubidium analogues à l'azotite cobaltoso-potassique. La préparation de ces sels se fait comme il suit : on dissout parties égales d'azotate de cobalt et d'acétate de sodium dans 15 parties d'eau; on fait bouillir, on filtre, et après refroidissement, on ajoute 20 0/0 d'acide acétique, puis, goutte à goutte, une solution concentrée d'azotite de sodium jusqu'à coloration orange. On laisse reposer quelque temps pour laisser déposer le sel double de sodium et l'on filtre, puis on introduit soit un sel de césium, soit un sel de rubidium. On agite, la liqueur se trouble, et finalement on recueille un précipité jaune citron, qui, séché à 100°, répond à la formule



Pour obtenir une composition constante, il faut maintenir en excès le sel de cobalt. Les précipités sont dix fois moins solubles que les chloroplatinates correspondants.

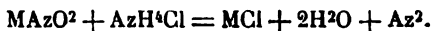
L'analyse a été faite comme il suit : le dosage de l'eau a lieu par calcination de la substance dans une nacelle de porcelaine à l'intérieur d'un tube à combustion. Un tube à chlorure de calcium servait à recueillir l'eau qu'entraînait un courant d'air sec attiré par un aspirateur. Une spirale de cuivre était interposée entre la nacelle et le tube à chlorure de calcium.

Pour doser le cobalt et l'alcali, on recueille le résidu dans la nacelle, on le reprend par l'eau, on ajoute un peu de baryte, on fait bouillir, on filtre pour retenir l'hydrate de cobalt. La liqueur filtrée est acidulée par H^2SO^4 pour chasser l'acide nitreux, filtrée de nouveau, évaporée à sec dans un creuset de platine, calcinée, additionnée de carbonate ammonique et calcinée finalement. Il reste le sulfate alcalin pur M^2SO^4 , qu'on pèse.

L'hydrate cobalteux lavé est repris par l'acide sulfurique étendu, neutralisé par l'ammoniaque, additionné de sulfate d'ammoniaque et dosé par l'électrolyse.

Pour le dosage de l'acide nitreux, l'auteur emploie une méthode nouvelle, qui peut donner en volume l'azote contenu dans celui-ci,

mais *non dans l'acide nitrique*. Cette analyse avait pour but de s'assurer que le sel ne renferme pas trace de ce dernier acide, comme le pensent certains chimistes pour le sel double potassique. On traite par l'eau de baryte 0^{sr},5 de sel, on filtre pour retenir $\text{Co}(\text{OH})^2$ et on étend la liqueur à 50 centimètres cubes. Celle-ci renferme donc des azotites de baryum et de métal alcalin. Ceci posé, on applique la réaction connue



Tout est ramené à un dosage d'azote en volume : on opère dans un appareil semblable à celui de Schlœsing pour le dosage des nitrates. On balaye d'abord l'appareil par un courant d'acide carbonique bien exempt d'air, on introduit 10 centimètres cubes de la solution des azotites, on chauffe et, par le tube à entonnoir, on fait arriver 2 centimètres cubes d'une solution concentrée de sel ammoniac. L'azote se dégage et est mesuré sur une cuve à mercure au contact de potasse. On a soin de bien purger l'appareil d'azote par le courant d'acide carbonique. On en déduit le poids de l'azote comme dans la méthode de Dumas. L'auteur s'est assuré que ce procédé donne des résultats très satisfaisants dans l'analyse des azotites d'argent ou de plomb. Pour le cas particulier des sels doubles de cobalt, il a vérifié par la méthode de Schlœsing ou de Tiemann que le résidu de l'opération précédente est bien exempt d'acide nitrique.

On peut préparer, comme plus haut, un *azotite double de cobalt et de thallium*; c'est une poudre rouge cinabre très peu soluble dans l'eau.

L. B.

Sur la solubilité de quelques chloraurates; Th. ROSENBLADT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2535). — L'auteur s'est servi, pour déterminer la solubilité de ces sels, du procédé de M. Alexéieff, lequel permet de n'opérer que sur de très faibles quantités de matière. On introduit dans un petit tube bouché à un bout et étiré à l'autre des quantités pesées du sel à étudier et d'eau; on scelle alors le tube, on l'attache au réservoir d'un thermomètre et on chauffe doucement le tout en agitant. On note la température de disparition des derniers cristaux du sel et inversement celle à laquelle les cristaux réapparaissent. En répétant un grand nombre de fois ces mesures, et prenant la moyenne des températures observées, on a un point de la courbe de solubilité des sels. Les autres points s'obtiennent en faisant varier les proportions d'eau et de sel.

Les observations de M. Rosenbladt ont porté sur la série des

chloraurates alcalins MAuCl_4 (sodium, lithium, potassium, césium, rubidium). Ces deux derniers sels avaient été pour la première fois décrits par l'auteur dans sa thèse inaugurale.

Les sels servant de matière avaient été préparés par union de MCl avec AuCl_3 presque neutre, et purifiés par un grand nombre de cristallisations, séchés dans le vide sec, puis dans une étuve à 100° . L'auteur note en passant que les chloraurates de rubidium et de césium sont clinorhombiques : le premier peut s'obtenir en cristaux nets. Il est assez soluble dans l'alcool à 95° , tandis que le second y est très peu soluble et s'altère au contact de ce liquide en laissant déposer de l'or.

Nous extrayons du tableau des solubilités fournies par l'auteur les données suivantes :

	10° .	30° .	50° .	80° .	100° .
NaAuCl_4	58,2	64,0	77,5	"	"
LiAuCl_4	53,1	62,5	72,0	85,7	"
KAuCl_4	27,7	48,7	70,0	"	"
RbAuCl_4	4,6	13,4	22,2	35,3	41,2
CsAuCl_4	0,5	1,7	5,4	16,3	27,5

Suit le diagramme des courbes de solubilité : celles du lithium, du potassium et du rubidium sont des droites. On remarque que, à l'exception du sel de lithium, les solubilités sont en raison inverse des poids atomiques.

L'analyse des sels doubles a été faite en précipitant leur solution par H_2S ; le sulfure d'or donne l'or par calcination. La liqueur filtrée est additionnée d' As_2O_3 , refiltrée, précipitée par l'azotate d'argent. Le chlorure d'argent est pesé et donne le chlore. La liqueur filtrée est reprecipitée par H_2S , puis additionnée d'acides sulfurique et nitrique. Par évaporation et calcination à la manière habituelle, on dose l'alcali à l'état de sulfate. L. B.

Sur les oxydes d'or ; G. KRÜSS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2541). — *Oxyde aureux* Au_2O . Les méthodes connues ne fournissant que des produits impurs, l'auteur a mis à profit une observation de M. Schottländer (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 217, p. 341), de laquelle il résulte que les bromaurates, contrairement aux chloraurates, sont très lentement réduits par l'acide sulfureux. M. Krüss traite une solution d'un bromaurate refroidie à 0° par une solution titrée d'acide sulfureux ; il verse de celle-ci jusqu'à disparition de la teinte rouge foncé du bromure d'or, c'est-à-dire environ les deux tiers de la quantité nécessaire pour la réduction totale. On obtient ainsi une solution incolore de *bromure aureux*, inaltérable

à 0°, qu'il suffit de précipiter par la potasse pour avoir l'oxyde aureux.

Celui-ci est violet foncé à l'état humide, violet-gris à l'état sec. Fraichement précipité, il est soluble dans l'eau froide avec coloration indigo et fluorescence brunâtre. Il suffit de chauffer ces solutions pour en précipiter l'oxyde aureux. Le spectre d'absorption offre une bande caractéristique pour $\lambda = 587$. Un peu soluble dans les alcalis; se dédouble par HCl ou HBr en or et sel aurique; avec les autres acides ou dissolvants, pas d'action. A 200°, l'oxyde aureux ne perd que son eau d'hydratation; vers 250°, tout l'oxygène se dégage.

Oxyde salin Au^2O^3 ou $\text{Au}^2\text{O}, \text{Au}^3\text{O}^3$. — La méthode de Prat (*Compt. rend.*, t. 70, p. 840) ne fournit qu'un mélange d'or et d'hydrate aurique. D'autre part, M. P. Schottländer (*Liebig's Ann. Chem.*, t. 217, p. 312) est arrivé, assez péniblement, à préparer l'hydrate $3\text{Au}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$; l'auteur s'est assuré que ce produit est encore souillé d'un peu d'acide sulfurique, d'or et d'acide aurique.

On peut cependant, comme il suit, préparer l'*oxyde auroso-aurique* anhydre Au^2O^3 ou $\text{Au}' - \text{O} - \text{Au}''' = \text{O}$. On part de l'hydrate aurique pur (*Voir plus loin*); celui-ci est chauffé très progressivement de 110° à 160° en soixante-dix heures. Chauffé ensuite plusieurs heures à 160-170°, il conserva un poids constant, et l'analyse conduisit à la formule Au^2O^3 ; c'est une poudre brun foncé, avec un léger reflet violet, très hygroscopique. On ne peut la conserver que dans un vase desséché par l'anhydride phosphorique.

Oxyde pourpre? — L'auteur a répété toutes les préparations données pour ce produit, dont la composition est demeurée incertaine. Il est arrivé à cette conclusion que ce prétendu oxyde n'est autre que de l'or divisé.

Oxyde aurique Au^3O^3 . — Les produits préparés par les méthodes connues sont toujours souillés d'alcalis, chlorures, etc., jusqu'à 3,65 0/0 celui préparé suivant les indications de M. Schottländer renferme encore 0,2 à 0,3 0/0 d'acide nitrique. L'auteur a obtenu un produit pur par le procédé suivant : on dissout 1 partie de chlorure aurosoaurique dans 50 parties d'eau, on porte à l'ébullition et on introduit, en agitant, de la magnésie blanche finement pulvérisée (de préférence à la magnésie calcinée) jusqu'à décoloration. On recueille l'oxyde sur un filtre, on le met en suspension dans 20 parties d'eau, on y verse en remuant 10 parties d'acide nitrique de densité 1,40 et on abandonne vingt-quatre heures. La magnésie se dissout avec une portion de l'oxyde. Le résidu est de nouveau recueilli sur un filtre, traité comme plus haut et chauffé six heures

au bain-marie avec l'acide nitrique. Dans cette opération, plus de la moitié de l'oxyde entra en dissolution; le résidu était absolument exempt de magnésie, et un lavage prolongé à l'eau chaude suffit pour le débarrasser de l'acide nitrique. L'acide aurique $\text{Au}(\text{OH})^3$ ainsi obtenu forme, à l'état humide, une poudre ocreuse assez facilement soluble dans l'acide nitrique. Dans le vide, sur l'anhydride phosphorique, il se change à la longue, par perte de H^2O , en *hydrate d'auryle* $\text{Au} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \text{OH} \end{smallmatrix}$ ou $\text{Au}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$, lequel, par une calcination ménagée, peut donner Au^2O^3 . Vers 250° , tout l'oxygène se dégage.

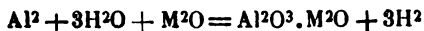
Oxyde AuO^2 ou Au^2O^4 ? — L'auteur conclut à la non-existence de cet oxyde signalé par Prat.

Oxyde Au^2O^3 ? — Il y a lieu de même de conclure à la non-existence du prétendu *acide peraurique* signalé par Figuier. L. B.

Action des hydrates alcalins sur l'aluminium;
A. CAVAZZI (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 202). — On sait que les dissolutions aqueuses de potasse et de soude caustique dissolvent l'aluminium avec dégagement d'hydrogène, tandis que, en absence d'eau, l'aluminium résiste parfaitement à l'action des alcalis en fusion.

L'auteur a trouvé que l'aluminium est attaqué par les carbonates alcalins; l'alumine qui prend naissance se dissout en partie dans le carbonate; quant au volume d'hydrogène dégagé au moyen d'une certaine quantité d'aluminium, il est le même que dans la réaction avec les alcalis caustiques. Il n'y a donc pas simple substitution de l'hydrogène de NaOH par l'aluminium, mais bien une décomposition de l'eau, puisque la présence de ce corps est nécessaire à l'attaque du métal. En traitant la soude caustique par un grand excès d'aluminium, on dissout pour 1 gramme de NaOH , $0^{\text{gr}}, 665$ d'aluminium, ce qui correspond sensiblement à la formule $\text{Al}^2\text{O}^3\text{Na}^2\text{O} = \text{AlO}(\text{ONa}) - \text{AlO}(\text{ONa})$. Avec KOH on obtient un composé analogue.

D'après l'auteur, l'action des hydrates des métaux alcalins sur l'aluminium est exprimée par l'équation suivante :



G. DE B.

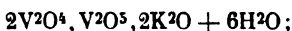
Sur quelques nouveaux composés du vanadium;
BRIERLEY (*Chem. Soc.*, t. 47, p. 30). — Ces composés prennent naissance dans la réaction suivante : si l'on mélange une solution bleue de sulfate hypovanadique et une solution alcaline de

métavanadate, on obtient un liquide vert foncé qui, par addition d'un léger excès de soude caustique, passe rapidement au brun foncé. En modifiant ces conditions suivant la nature de l'alcali, on a obtenu les différents groupes de sels suivants :

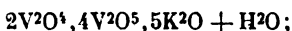
1° Un sel soluble de sodium ayant la composition



2° Un sel soluble de potassium



3° Un sel insoluble de potassium



4° Un sel soluble d'ammonium



5° Un sel insoluble de la même base



Oxydes intermédiaires. — Lorsque l'oxyde V^2O^3 est exposé à l'air pendant un temps très long, sa composition correspond à la formule $V^2O^4, 2V^2O^5 + 8H^2O$. La solution de cet oxyde dans l'acide sulfurique dilué, neutralisée par la potasse caustique, fournit par la chaleur le sel pourpre insoluble de potassium.

Un autre oxyde verdâtre peut être obtenu par la calcination modérée du sel d'ammonium n° 5.

Sel de sodium soluble. — Ce sel se prépare de la manière suivante : 12 grammes de pentoxyde de vanadium sont traités par une solution concentrée d'acide sulfureux, et le liquide est maintenu à l'ébullition en ajoutant de temps en temps de petites quantités d'acide sulfurique, jusqu'à expulsion complète de l'acide sulfureux. 6 grammes de pentoxyde de vanadium sont dissous séparément dans un excès de soude caustique, et les deux solutions mélangées chaudes. On ajoute alors un léger excès d'acide acétique, la soude décomposant le sel formé et après ébullition, le liquide filtré contient le nouveau composé mélangé de sulfate de sodium. En traitant ce liquide par l'acétate de sodium, le sel est précipité sous forme de cristaux noirs, brillants, qui sont purifiés par des lavages à l'acétate de sodium et à l'alcool faible; finalement, on les sèche dans le vide sec. Ainsi obtenus, ils se présentent au microscope en groupes de prismes hexagonaux. Leur densité est 1,327.

Le sel insoluble de potassium s'obtient facilement en ajoutant de l'acétate de potassium à la liqueur mère provenant de l'opération ci-dessus et en faisant bouillir pendant un certain temps. On

voit bientôt la surface du liquide se recouvrir du sel insoluble, qui se présente sous forme de petits cristaux possédant l'éclat métallique. Leur densité est de 1,213. J. S.

Nouvelle méthode de séparation du cuivre et du cadmium par le benzoate d'ammonium; P. GUCCI (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 212). — La dissolution des nitrates de plomb, de bismuth, de cuivre et de cadmium est additionnée d'acide sulfurique, qui précipite le plomb, puis traitée par l'ammoniaque d'après les procédés usuels. Le cuivre et le cadmium restent en solution; la liqueur ammoniacale filtrée est saturée par l'acide nitrique, sulfurique ou chlorhydrique, de manière à redissoudre le précipité d'oxyde formé en premier lieu.

On ajoute ensuite un léger excès d'une dissolution au dixième de benzoate ammonique. Il se précipite d'abord de l'acide benzoïque, puis du benzoate de cuivre; au bout de 2 à 3 minutes, on filtre, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium pour déceler la présence du cadmium.

Cette méthode donne également de bons résultats dans l'analyse quantitative, en opérant d'après les indications suivantes.

On additionne le liquide légèrement acide, qui renferme les sels de cuivre et de cadmium, de benzoate d'ammoniaque jusqu'à précipitation complète. On agite et on laisse reposer pendant un jour, on filtre et on lave avec de l'eau chargée de benzoate d'ammoniaque; on dessèche et on calcine; le cuivre obtenu est transformé en oxyde par les méthodes usuelles.

Quant au cadmium qui reste en solution, il peut être dosé par les procédés ordinaires.

Les résultats sont très satisfaisants, ainsi que le prouvent les chiffres suivants :

Cu employé, 0,2318; Cu trouvé (moyenne de trois analyses), 0,23083.

C. DE B.

Étude de deux micas des gneiss du massif du Rheinwaldhorn (Grisons); E.-A. WULFING (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2433). — Les micas, provenant d'échantillons récoltés par M. C. Schmidt, ont été séparés du feldspath et du quartz par la liqueur de Church et Thoulet (iodomercurate potassique). On a pu ainsi trier le mica lui-même en deux groupes : l'un ayant une densité de 2,887 — 2,846, l'autre de 2,916 — 2,873. Le calcium, le lithium et le fluor n'existaient, dans l'un et l'autre groupe, qu'à l'état de traces. L'analyse quantitative des deux échantillons, sé-

chés à 108°, a été faite avec le plus grand soin et a donné les résultats suivants :

	Mica I.	Mica II.
SiO ₂	47,69	47,72
TiO ₂	0,11	0,18
Al ₂ O ₃	28,30	25,96
Fe ² O ³	1,02	1,76
FeO.....	3,88	6,55
MgO.....	2,72	2,30
K ₂ O.....	9,06	10,18
Na ₂ O.....	1,87	1,70
H ₂ O.....	4,07	3,42
	98,72	99,77

Défalquant TiO₂, lequel provient d'inclusions de rutile, et remplaçant Fe²O³, FeO et Na₂O respectivement par des quantités équivalentes de Al₂O₃, MgO et K₂O, il vient :

	Mica I.	Mica II.
SiO ₂	48,93	49,23
Al ₂ O ₃	29,70	27,95
MgO.....	5,00	6,13
K ₂ O.....	12,20	13,16
H ₂ O.....	4,17	3,53
	100,00	100,00

Si l'on pose, avec M. Tschermak, $K' = \text{Si}^6\text{Al}^6\text{H}^3\text{K}^3\text{O}^{24}$; $K = \text{Si}^6\text{Al}^6\text{H}^4\text{K}^2\text{O}^{24}$; $M = \text{Si}^6\text{Mg}^{12}\text{O}^{24}$ et $S = \text{Si}^6\text{H}^8\text{O}^{24}$, on peut voir par le calcul que le mica I a la composition $K'^{18}\text{K}^6\text{M}^3\text{S}^3$, et le mica II la composition $K'^{14}\text{M}^2\text{S}^3$.

Le mica I forme des lamelles de 4 à 5 millimètres; c'est un *biotite*, car au point de vue optique, il est sensiblement uniaxe; le mica II offre un écartement des axes de 52° dans l'air, c'est un *phlogopite*.

L. B.

Reproduction de la vivianite; G. CESARO. (*Ann. Soc. géol. belg.*, t. 13, Mém., p. 21). — L'auteur verse dans une solution concentrée de sulfate ammoniaco-ferreux du phosphate disodique, puis de l'acide fluorhydrique jusqu'à redissolution presque totale du phosphate ferreux précipité. La liqueur est abandonnée à elle-même pendant une vingtaine de jours dans un vase profond et découvert. Au bout de ce temps, on trouve un dépôt constitué par des paillettes amorphes, gris jaunâtre et par des cristaux bleus. Le premier corps est un phosphate ferrique fluorifère analogue à la

richellite et le second n'est autre que la *vivianite* ou phosphate ferreux hydraté $\text{Fe}^3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, qui a d'ailleurs été déjà reproduite par d'autres procédés. L'auteur a vérifié l'identité chimique et cristallographique du produit; il est remarquable par son dichroïsme intense. On observe les faces h^1g^1m h^2g^2 b^1 b^2 a^1 . L. B.

Analyse des eaux minérales des îles grecques d'Égine et d'Andros; A. K. DAMBERGIS. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2538). — L'île d'Égine renferme des sources minérales sur sa côte N.-E, à une lieue et demie de la ville d'Égine, à un quart de lieue du village de Vathi. Elles sortent des roches calcaires, quelques-unes dans la mer, et sont depuis longtemps utilisées contre les affections rhumatismales, goutteuses et scrofuleuses. La température des eaux est de 26°, leur densité, à 12°, de 1.009635; elles sont faiblement alcalines.

L'île d'Andros renferme aussi une source, au village d'Apœkia, à trois quarts de lieue de la ville d'Andros; on en prescrit les eaux pour les affections de la vessie. Leur densité est 1.0001525 à 14°; elles sont faiblement alcalines et ressemblent beaucoup aux eaux d'Évian.

Voici les analyses rapportées à 10 litres :

	Egine.	Andros.
Chlorure de sodium.....	84,0915	1,11996
Chlorure de potassium.....	1,9455	0,09586
Chlorure de magnésium....	15,4679	0,18192
Bromure de magnésium.....	0,3050	"
Sulfate de calcium.....	12,3757	0,24010
Carbonate de sodium.....	4,2400	0,12046
Carbonate de calcium.....	0,8501	0,83000
Carbonate de magnésium.....	3,4391	0,25140
Carbonate ferreux.....	0,0160	traces.
Alumine.....	0,0200	0,06000
Silice.....	0,1600	0,14400
Résidu solide total....	122,9108	3,04370
Acide carbonique de bicarbonates.	4,1004	0,54680
Acide carbonique libre.....	1,4150	0,15640
Total.....	128,4262	3,74690

L'eau d'Égine renferme encore des traces de fluor, d'iode, d'acides nitrique et phosphorique, d'ammoniaque et de matières organiques; de très faibles traces de strontiane et de lithine. Celle d'Andros offre des traces d'acide phosphorique et de matières organiques, de très faibles traces d'acide nitrique et d'ammoniaque. L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le dosage de l'azote contenu dans les matières organiques naturelles; A. LONGI (*Gaz. ch. ital.*, p. 15, p. 117-155). — Nous donnons ci-dessous les conclusions de l'auteur, en renvoyant pour le détail des expériences au mémoire original qui n'est pas susceptible d'être résumé.

1° Les sels ammoniacaux, chauffés à 38-40° dans le vide avec un lait de magnésie, sont entièrement décomposés; l'ammoniaque mise en liberté peut être dosée par l'acide sulfurique titré d'après les méthodes usuelles;

2° Les amides (asparagine et urée), traitées de la même manière, ne fournissent pas d'azote à l'état d'ammoniaque;

3° On peut donc doser facilement l'ammoniaque contenue à l'état de sel dans une amide;

4° En transformant l'amide en AzH^3 par ébullition avec les acides minéraux étendus, on peut déterminer l'ammoniaque totale, et par différence d'avec 1, l'azote à l'état d'amide;

5° En faisant agir à froid l'acide nitreux sur des dissolutions de corps amidés (leucine et asparagine) préalablement bouillies avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient des quantités d'azote doubles de celles existant dans le corps amidé;

6° Les méthodes adoptées pour les dosages des sels ammoniacaux et des amides à l'état de pureté ne présentent aucun inconvénient lorsqu'on les applique aux produits de l'organisme végétal. Des études ultérieures fixeront d'une manière rigoureuse la marche à suivre dans ce cas.

G. DE D.

Sur quelques éthers de l'acide hypophosphorique et sur un nouveau mode de formation de cet acide; AIF. SÄNGER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 232, p. 1 à 42). — L'iodure d'éthyle réagit lentement à froid, plus rapidement à 100° sur l'hypophosphate d'argent, sec ou en présence d'éther. Pour préparer ainsi l'hypophosphate d'éthyle, il faut employer un excès d'iodure d'éthyle. On enferme dans un tube 5 grammes d'hypophosphate d'argent pulvérisé et sec avec 11 grammes d'iodure d'éthyle (le double de la quantité théorique) et on abandonne le mélange à lui-même pendant quarante jours dans l'obscurité, en l'agitant de temps en temps; ou bien on le chauffe pendant cinq jours à 100°. Pour isoler l'hypophosphate d'éthyle, on épuise le mélange par

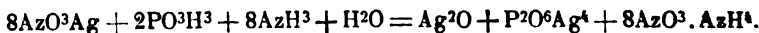
de l'éther anhydre et on abandonne la solution au-dessus de l'acide sulfurique. Il reste alors sous la forme d'un liquide épais, incolore et limpide, d'une odeur légèrement aromatique et doué d'une réaction faiblement acide; sa densité à 15° est égale à 1,1170. Il se dissout lentement dans l'eau en abandonnant un peu d'iodure d'argent retenu en dissolution. La solution renferme alors de l'acide éthyhypophosphorique et de l'acide hypophosphorique. A l'ébullition avec l'eau, il y a décomposition complète en alcool, acide phosphoreux et acide phosphorique. Chauffé seul, l'éther hypophosphorique bout à 180-205° en se dédoublant en éthers phosphoreux et phosphorique. L'analyse a conduit à la formule $P^2O^6(C^2H^5)^4$.

L'hypophosphate de méthyle $P^2O^6(CH^3)^4$, préparé de même, offre les mêmes caractères; densité à 15° = 1,109. L'hypophosphate de propyle $P^2O^6(C^3H^7)^4$ est un liquide très épais, de 1,134 de densité. Sa préparation exige une température de 120°. L'hypophosphate de butyle $P^2O^6(C^4H^9)^4$, préparé à 140°, est oléagineux, jaunâtre; densité = 1,125 à 15°. L'éther amylique $P^2O^6(C^5H^{11})^4$ ne se produit qu'à 170°.

Tous ces éthers sont transformés en étherhypophosphates lorsqu'on les met en digestion à 40° avec du carbonate de calcium ou de baryum et de l'eau. Ces sels cristallisent par l'évaporation dans le vide. Le méthylhypophosphate de calcium $P^2O^6(CH^3)CaH + 5H^2O$ cristallise en petites aiguilles jaunâtres; il en est de même de l'éthyhypophosphate $P^2O^6(C^2H^5)CaH + 5H^2O$. Le propylhypophosphate de baryum $P^2O^6(C^3H^7)BaH + 6H^2O$ et le butylhypophosphate $P^2O^6(C^4H^9)BaH + 5H^2O$ se présentent en longues aiguilles blanches.

MODE DE FORMATION DE L'ACIDE HYPHOPHOSPHORIQUE. — L'acide phosphoreux en réagissant sur l'azotate d'argent neutre ou ammoniacal à 100° donne de l'argent métallique et de l'acide phosphorique. L'auteur a entrepris une série d'expériences minutieuses qu'il décrit en détail, pour voir s'il n'y avait pas préalablement production d'acide hypophosphorique. Ayant mélangé, à 0°, 1^{er}, 5725 d'acide phosphoreux avec une solution de 13 grammes AzO^3Ag additionnée de 14^{er}, 5 d'ammoniaque de 0,91 de densité, puis ayant neutralisé la solution filtrée par l'acide azotique étendu, redissous dans l'ammoniaque le précipité noir produit (renfermant 85 0/0 Ag^2O), neutralisé de nouveau la solution filtrée par l'acide azotique, puis décomposé le précipité par H^2S et neutralisé par la soude, l'auteur a obtenu 1^{er}, 297 d'hypophosphate de sodium. L'auteur a tiré des données numériques de ses expériences la conclusion que l'action

de l'acide phosphoreux à froid sur l'azotate d'argent ammoniacal a lieu d'après l'équation :



Mais l'oxydure d'argent ne tarde pas à se décomposer en argent métallique et en oxygène qui transforme l'acide hypophosphorique en acide phosphorique.

Il faut 10 molécules d'ammoniaque pour dissoudre l'hypophosphate d'argent.

L'acide phosphoreux est converti en acide phosphorique par l'hydrate manganique et par le peroxyde de plomb ; la formation préalable d'acide hypophosphorique n'a pas pu être observée.

Lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent en léger excès à une solution d'acide phosphoreux, il se produit un précipité blanc cristallin, très altérable ; son analyse montre que c'est du *phosphite diargentique* $\text{POH}(\text{OAg})^2$.

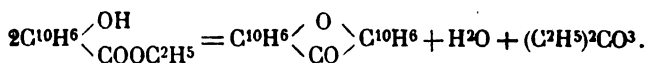
L'acide hypophosphorique cristallise, par l'évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique, en cristaux cubiques qui commencent à fondre à $79^{\circ},5$ et sont en pleine fusion à $81^{\circ},5$, et qui constituent l'*hydrate* $\text{P}^2\text{O}^6\text{H}^4.\text{H}^2\text{O}$ (déjà obtenu par M. Joly).

L'auteur a cherché, mais sans y arriver, à obtenir un acide phosphorique hydraté $\text{PO}^4\text{H}^3.\text{H}^2\text{O}$.

ED. W.

Sur les éthers carboniques : Georges BENDER.

(D. ch. G., t. 19, p. 2265). — Le carbonate de naphtyléthyle $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{OCOOC}^2\text{H}^5$, soumis quelque temps à l'ébullition, se dédouble en acide carbonique, alcool, α -naphtol et en un composé qui a pour formule $\text{C}^{21}\text{H}^{12}\text{O}^2$:



L'eau qui se forme saponifie à la fois les carbonates d'éthyle et de naphtyléthyle en donnant de l'alcool et de l' α -naphtol.

Le β -naphtol ne produit pas de carbonate de naphtyléthyle mais de l'orthocarbonate de β -dinaphtyldiéthyle, avec dégagement de CO^2 . Ce composé distille sans altération vers 290° ; mais à l'ébullition, il se dédouble en β -naphtol et en un corps $\text{C}^{21}\text{H}^{12}\text{O}^2$, fusible à 194° et isomérique avec le précédent ; c'est un oxyde de dinaphtylènacétone.

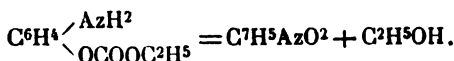
Les éthers carboniques du phénol, du paracrésol, du thymol se comportent d'une manière différente. Chauffés à 300° (3 ou 4 heures) en tubes scellés, ils dégagent CO^2 . Le carbonate de phényléthyle

se convertit en carbonate diphenylique; le carbonate de p-tolyléthyle fournit le carbonate de p-ditolyle. Ce dernier fond à 115°; il est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool, surtout à chaud; KOH et AzH³ en solution alcoolique le transforment à froid en p-crésol et CO².

Le carbonate de thymyléthyle, liquide incolore, épais, distillant à 26° sans altération, donne à 300° du carbonate de dithymyle, fusible à 60°.

Le carbonate d'o-nitrophényléthyle s'obtient en traitant l'orthonitrophénate de potassium en solution aqueuse par le chlorocarbonate d'éthyle. Il se présente sous l'aspect d'une huile insoluble dans l'eau, qui bout de 275 à 285° en se décomposant.

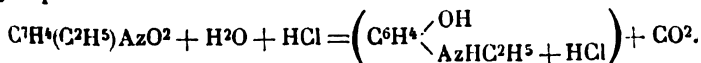
Ce corps, dissous dans l'alcool absolu, est mélangé de HCl fumant, puis on ajoute peu à peu de l'étain. Le produit de réduction est du carbonate d'o-amidophényléthyle $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{OCOOC}^2H^5 \end{smallmatrix}$. Il fond à 95°; il est soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante; il n'est point basique. A la distillation il se dédouble :



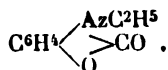
Le composé $C^7H^5\text{AzO}^2$ fond à 141°; il est soluble dans les alcalis d'où les acides le précipitent inaltéré.

Sa solution ammoniacale, traitée par AzO^2Ag , fournit un précipité de $C^7H^4\text{AgAzO}^2$.

Avec KOH en solution alcoolique et l'iodure d'éthyle, il se forme le composé $C^7H^4(C^2H^5)\text{AzO}^2$, qui, à 180°, réagit sur l'acide chlorhydrique fumant :



La constitution du corps $C^7H^5\text{AzO}^2$ serait donc :



Sa nature acétonique est mise hors de doute par la faculté qu'il possède de se combiner à 180° avec la phénylhydrazine en donnant

le dérivé $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{C} \end{smallmatrix} = \text{Az-AzH-C}^6H^5$, peu soluble dans les dissolvants.

Il se combine également avec l'α-naphtylamine et avec l'anhydride acétique; la première de ces deux combinaisons fond à 270°, la seconde à 98°.

L'acide nitrique fumant donne un dérivé mononitré fusible à 258°; le brome, un dérivé monobromé fusible à 196°.

PCl_5 ne décompose pas le groupe acétonique; un atome de chlore entre dans le noyau benzénique: $\text{C}^7\text{H}^4\text{ClAzO}^2\text{Cl}$.

Le dérivé $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{AzH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \text{CO}$ possède deux chaînes fermées; si l'on

remplace l'oxygène phénolique par un groupe méthylénique on obtient l'oxindol.

A. B.

Contribution à l'étude des hydrocarbures du goudron de houille distillant entre 170 et 200°; Oscar JACOBSEN. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2511). — Les proportions qui distillent de 180 à 200° contiennent principalement de la naphthaline.

Quant au liquide distillant entre 172° et 180° on l'a transformé en dérivés sulfonés, puis ceux-ci en sels de baryum, ensuite de sodium et enfin en amides.

L'une de ces amides fond à 195° et correspond à l'hémellithol $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_{1.2.3}$. (Voir les deux notes suivantes.)

Une autre fond à 181° et correspond au pseudocumène dont le véritable point d'ébullition est 169°, 5.

Une autre sulfamide fusible à 122-123° donne un hydrocarbure $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$ distillant comme l'hémellithol vers 175°, mais qui est encore liquide à -15°. Traité par le permanganate de potassium il se convertit en acide isophtalique.

Il est vraisemblable que ces hydrocarbures ne renferment pas seulement de benzines méthylées, mais que les chaînes latérales peuvent être plus complexes.

A. B.

Sur les éthylxylènes; Oscar JACOBSEN. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2515). — Les xylènes monobromés sont transformés en éthylxylènes par le procédé de Fittig.

1° L'éthylmétaxylène $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_1(\text{CH}^3)_3(\text{C}^2\text{H}^5)_4$ bout vers 184°-186°. Il ne se solidifie pas à -15°.

Ses sulfonates de baryum et de sodium cristallisent avec 2 molécules d'eau.

La sulfamide $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{SO}^2\text{AzH}$ fond à 148°.

2° L'éthylparaxylène $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_1(\text{CH}^3)_4(\text{C}^2\text{H}^5)_3$ distille à 185° et ne se solidifie pas à -20°.

Son sulfonate de baryum est anhydre; celui de sodium cristallise avec 1 molécule de H^2O .

Sa *sulfamide* fond à 117°.

Son dérivé *trinitré* fond à 129°.

Il donne un dérivé *bromé* fusible à 91°.

3° L'*éthylorthoxylène* $C^6H^3(CH^3)_1(CH^3)_2(C^2H^5)_4$ donne une *sulfamide* fusible à 126°.

Aucune de ces sulfamides ne correspond à celles qui ont été obtenues avec les portions du goudron de houille distillant entre 172 et 180°. (Voir la note précédente.)

A. B.

Sur l'hémellithol ; Oscar JACOBSEN. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2517). — L'*hémellithol* $C^6H^3(CH^3)_{1,2,3}^3$ se retire de sa sulfamide pure en traitant cette dernière à chaud par l'acide chlorhydrique. Il distille vers 175-175,5 et ne cristallise pas même à - 20°.

Le *tribromhémellithol* fond à 245°.

Le *trinitrohémellithol* fond à 209°. On l'obtient au moyen du mélange de AzO^3H et SO^4H^2 sur l'hémellithol.

L'*acide hémellitholsulfoné* $C^6H^3(CH^3)_{1,2,3}^3(SO^3H)_5$ se prépare à chaud avec SO^4H^2 ordinaire. On connaît ses sels de *baryum*, de *calcium* et de *sodium*.

La *sulfamide* fond à 195-196°.

L'*hémellithénol* $C^6H^3(CH^3)_{1,2,3}^3(OH)_5$ prend naissance dans la fusion du sulfonate de sodium avec de la potasse. Il fond à 81°.

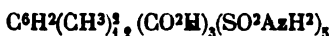
L'*acide hémellithylique* $C^6H^3(CH^3)_{1,2}^3(CO^2H)_3$ résulte de l'action de AzO^3H étendu sur l'hémellithol. Il fond à 144°.

Son sel de *calcium* cristallise avec 1 molécule d'eau; distillé avec de la chaux il fournit de l'orthoxylène.

L'hémellitholsulfamide, en solution faiblement alcaline, soumise à l'action du permanganate de potassium, se transforme en *acide sulfaminhémellithylique* que l'on isole au moyen de HCl.

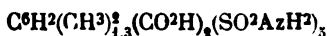
Dans cette réaction il se forme 2 acides :

1° L'*acide α-sulfaminhémellithylique*



fusible à 238°. Chauffé avec HCl à 150° il donne de l'*acide sulfohémellithylique*, et à 185° de l'*acide hémellithylique* fusible à 144°.

2° L'*acide β-sulfaminhémellithylique*



fusible à 174°, plus soluble dans l'eau que le précédent.

HCl le transforme à chaud en un acide sulfohémellithylique, mais non en acide hémellithylique.

Ces deux acides sulfamidés fondus avec KOH donnent des *acides oxyhémellithyliques*.

L'hémellithol ne se rencontre pas dans les produits qui prennent naissance lorsqu'on traite les xylènes par le chlorure de méthyle en présence du chlorure d'aluminium.

A. B.

Sur les dérivés nitrés du paraxylène; E. NÖLTING et C. GEISSMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 144). — Un mélange de 20 grammes de paraxylène, 80 grammes d'acide nitrique fumant et 40 grammes d'acide sulfurique est chauffé au bain-marie pendant vingt-quatre heures. Il se forme deux dérivés dinitrés isomériques cristallisant en cubes et en aiguilles, que l'on sépare mécaniquement et par cristallisation dans le toluène.

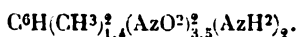
La diamine provenant de l'isomère cubique (fus. à 94°) se sublime en aiguilles fines (fus. à 75°). Son chlorhydrate se colore en rouge foncé par le chlorure ferrique. La chaleur ne la transforme pas en quinone. Le nitrite de sodium donne avec sa solution chlorhydrique un corps semblable aux dérivés azimidés. Par suite cette base est une orthodiamine.

Le dinitroxyène cristallisé en aiguilles (fus. à 124°) fournit une diamine (fus. à 102°). Le chlorhydrate de cette dernière, traité par le nitrite de sodium donne une matière colorante brune; par les composés di-azoïques, une coloration analogue à celle de la chrysoïdine; par la nitrosodiméthylaniline un produit semblable au bleu de toluylène. Cette diamine appartient donc à la série méta.

Le *trinitroparaxylène* se forme en petite quantité en même temps que les deux dérivés dinitrés. On le prépare en chauffant au bain-marie (16 heures), 20 grammes de paraxylène, 80 grammes d'acide nitrique fumant et 120 grammes d'acide sulfurique. Il est soluble dans la benzine et le toluène et fond vers 139°. En le chauffant pendant trois jours au bain-marie, dans un appareil à reflux avec de l'ammoniaque en solution alcoolique, il se convertit en dinitroparaxylidine (fus. à 202-203°), soluble dans l'acide acétique cristallisable.

La nitroxyldine en solution dans l'alcool absolu, soumise à chaud à l'action de l'acide sulfurique et du nitrite d'éthyle, se transforme en dinitroparaxylène (fus. à 124°), qui par réduction, fournit la métadiazamine fusible à 102°.

La nitroxyldine a donc pour formule de constitution



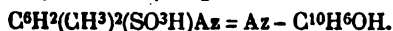
A. B.

Sur les dérivés sulfocconjugués de la xylidine;
E. NÖLTING et O. KOHN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 137). —

L'amidoxylène-sulfonate de sodium est dissous dans la quantité d'eau exactement nécessaire, puis traité par du nitrite de sodium et ensuite par HCl, en refroidissant dans la glace. Il se forme un précipité blanc insoluble dans l'eau, qu'on lave à l'alcool et à l'éther et qu'on sèche ensuite sur l'acide sulfurique; ce dérivé est l'acide di-

azoxylène-sulfoné $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} (CH^3)_{1.3}^2 \\ Az = Az_4 \\ SO_6^3 \end{array} \right.$. Il dégage de l'azote vers 65°

et détone sous l'effet de la chaleur. Avec les phénols et les amines il forme des matières colorantes azoïques; ainsi le β -naphthol le convertit en sulfoxylène-azo- β -naphthol



Sa solution acide colore à chaud la soie et la laine en jaune ponceau.

L'acide bromhydrique concentré forme avec lui l'acide bromoxy-

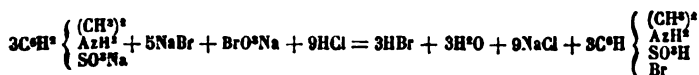
lène-sulfoné $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} (CH^3)_{1.3}^2 \\ SO^3H_4 \\ Br_6 \end{array} \right.$ soluble dans l'eau.

Son sel de baryum $[C^6H^3(CH^3)_2Br(SO^3)]^2Ba + H^2O$ cristallise en petites houppes très solubles dans l'eau.

Son chlorure $C^6H^2(CH^3)_2Br - SO^2Cl$ forme avec l'ammoniaque une amide $C^6H^2(CH^3)_2Br - SO^2AzH^2$ fusible vers 190°.

L'amalgame de sodium transforme cet acide bromé en acide amidoxylène-sulfoné $(C^6H^3(CH^3)_2(SO^3H))_{(1.3.4)}$.

L'acide xylidine-sulfoné, dissous dans la soude et traité par du brome, puis par un acide, fournit de l'acide bromoxylidine-sulfoné.



Ce dérivé est soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool. Il s'obtient également en soumettant l'acide xylidine-sulfoné à l'action du brome en solution acétique.

Les acides sulfonés de la paraxylidine s'obtiennent, soit en traitant la paraxylidine par l'acide sulfurique, soit en nitrant l'acide paraxylène-sulfoné et en le réduisant ensuite.

Ces deux procédés ont fourni :

1° L'acide paraxylidine-sulfoné $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} (CH^3)_{1.4}^2 \\ AzH_3 \\ SO^3H_5 \end{array} \right.$ dont on a obtenu

les sels de sodium et de baryum ;

2° L'acide diazoparaxylène-sulfoné $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} (CH^3)_{1.4}^2 \\ Az = Az_2 \text{ que HBr con-} \\ SO_3^H \end{array} \right.$

vertit à chaud en acide bromoparaxylène sulfoné $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} (CH^3)_{1.4}^2 \\ Br_2 \\ SO_3^H \end{array} \right.$

Le sel de baryum de ce dernier acide cristallise avec $2H^2O$.

Son chlorure fond à 77° ; il est soluble dans la benzine et la ligroïne.

L'amide $C^6H^3(CH^3)_2Br.SO^3AzH^2$ est soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle fond à 200° .

L'acide paraxylidine-sulfoné se transforme sous l'action du brome en paraxylidines mono- et dibromées.

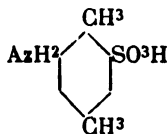
L'oxydation au moyen de l'acide chromique fournit de la paraxyl-quinone. Ces deux réactions semblent montrer que le groupe SO^3H est par rapport à AzH^2 dans la position para.

L'acide bromoxylène-sulfoné déjà décrit est identique à celui que Jacobsen a obtenu en sulfonant le bromoparaxylène; le groupe sulfoné se trouve donc dans la position para par rapport au brome.

En nitrant de l'acide paraxylène-sulfoné (2,5 p. d'acide nitrique fumant), on obtient un acide nitré qui se convertit en acide amidé par réduction $[(AzH^2)_2S \text{ ou } SnCl^2 + HCl]$. Cet acide amidé est un peu soluble dans l'eau et cristallise avec 1 molécule de H^2O . Ses sels sont très solubles. L'acide chromique ne le transforme pas en xyloquinone.

Le brome ne donne qu'une combinaison monobromée avec cet acide xylidine-sulfoné; elle est peu soluble dans l'eau froide, et a pour formule $C^6H(CH^3)_2Br(AzH^2)SO^3H$.

L'acide xylidine-sulfoné obtenu en nitrant, puis en amidant, l'acide xylène-sulfoné paraît avoir la formule de constitution



En effet, les positions 2 et 5 pour SO^3H et AzH^2 se rapportent au corps obtenu en sulfonant la paraxylidine; d'autre part on obtient avec cet acide une quinoléine sulfonée, ce qui ne peut avoir lieu que si AzH^2 se trouve dans le voisinage d'un atome d'hydrogène rattaché à un carbone du noyau central.

A. B.

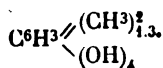
Sur la méta- et la paraphénylènediphénylacétone (iso- et téréphtalophénone); E. NÖLTING et O. KOHN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 146). — La métaphénylène-diphénylacétone ou isophtalophénone, traitée par 1 molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine, ou mieux par un léger excès de ce sel et par 1 molécule d'alcali en solution alcoolique, fournit la *phénylènediphénylacétone-monoxime* $C^6H^4 \begin{cases} CO-C^6H^5 \\ C(AzOH)-C^6H^5 \end{cases}$. Ce corps fond à 201°; il est soluble dans l'alcool et l'éther. On n'est pas encore parvenu à introduire 2(AzOH) dans la molécule.

La paraphénylènediphénylacétone (téréphtalophénone) donne dans les mêmes conditions $C^6H^4 \begin{cases} CO-C^6H^5 \\ C(AzOH)-C^6H^5 \end{cases}$, fusible vers 212°. De même on n'obtient pas de dioxime.

Il résulte de ces faits que ces deux composés sont des diacétones et non point des lactones. En effet, dans ces dernières, l'atome d'oxygène du groupe CO ne peut être directement remplacé par AzOH.

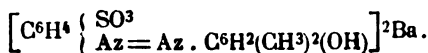
A. B.

Sur les dérivés azoïques du métaxylnol; E. GREVING (*D. ch. G.*, t. 19, p. 148). — Le métaxylnol



en solution alcoolique, donne avec le chlorure de diazobenzol une masse cristalline, qui contient des cristaux rouge foncé insolubles dans l'eau, solubles dans les autres dissolvants, fusibles à 175°, et représentés par la formule $C^6H^3Az = Az-C^6H^2(CH^3)_2OH$.

L'acide diazobenzolsulfoné se combine également avec le métaxylnol en solution alcoolique. Le sel de baryum du composé ainsi obtenu a pour formule :



La réduction de ce corps donne lieu à de l'acide sulfanilique et à un amidoxylénol qui présente les réactions des orthoamidophénols.

Le phénylazométaxylnol doit être une combinaison orthoxyazoïque, car il donne par réduction de l'aniline et l'amidoxylénol déjà cité.

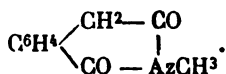
L'acide sulfoné colore, dans un bain acide, la laine et la soie en brun jaunâtre.

A. B.

Étude de l'homo-o-phthalimide, S. GABRIEL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2363). — On chauffe à 100° (1 heure) 1 gramme d'homo-o-phthalimide, 1 gramme de KOH dissoute dans 15 centimètres cubes d'alcool méthylique et 4 grammes de CH_3I . On chasse ensuite l'excès de CH_3OH et de CH_3I ; il reste une huile qu'on lave à l'eau, qu'on dessèche et qui se prend en masse. On fait cristalliser cette masse dans la ligroïne, puis dans l'eau bouillante. On obtient des cristaux fusibles à 119°-120°; c'est la *diméthylhomo-o-phthalimide* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}_3)_2\text{AzO}^2$, soluble dans les dissolvants habituels.

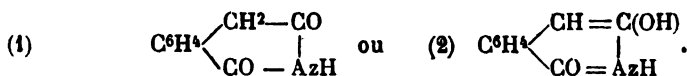
Traité par le procédé indiqué plus haut, ce dérivé fournit de la *triméthylhomo-o-phthalimide* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}_3)_3\text{AzO}^2$ fusible vers 102°-103°, soluble dans les dissolvants usuels, à l'exception des alcalis.

Pour déterminer la position de ces groupes méthyliques, on a préparé l'*homo-o-phthalométhylimide*



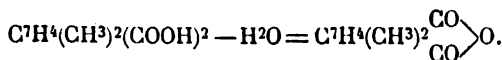
Il suffit de saturer de méthylamine l'acide homo-o-phthalique et de chauffer fortement le produit de la réaction. L'imide distille vers 314°-318°; elle fond à 123° et se dissout dans tous les dissolvants usuels.

En méthylant cette méthylimide, on obtient un dérivé triméthylé, absolument identique à la triméthylhomo-o-phthalimide décrite plus haut. Il résulte de ce fait que l'un des trois groupes méthyliques est rattaché à l'azote. L'homophthalimide peut avoir pour formule de constitution :

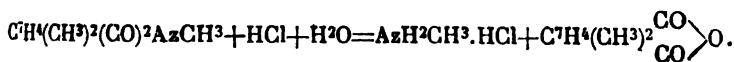


Si cette dernière était la vraie, lorsqu'on traite par HCl la combinaison triméthylée, le groupe OCH_3 serait détruit, ce qui n'a pas lieu. On doit donc adopter la première formule.

Toutefois si l'on chauffe l'imide triméthylée pendant cinq heures vers 230° avec 10 parties d'acide chlorhydrique concentré, il se forme de la méthylamine et un dérivé $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{O}^3$ fusible à 83°, soluble dans l'alcool et les alcalis, et que le nitrate d'argent convertit en $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{O}^4\text{Ag}^2$. Ce dérivé est l'anhydride d'un acide dibasique :



Il se forme suivant l'équation :



Le même anhydride prend naissance lorsqu'on chauffe cinq heures à 230° de l'acide chlorhydrique concentré avec la diméthylhomophthalimide (Voir plus haut). En même temps il se forme de l'ammoniaque au lieu de méthylamine.

Il en résulte que les 2 groupes méthyliques de l'imide diméthylée occupent la même position que les 2 groupes méthyliques de l'imide triméthylée (abstraction faite de celui qui est rattaché à l'azote).

Il reste à démontrer que ces groupes sont dans la chaîne latérale.

A. B.

Sur les produits de substitution chlorazotés;
Georges BENDER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2272). — Lorsque sur

le dérivé $C^6H^4 \begin{array}{c} AzH \\ \diagup \diagdown \\ O \end{array} CO$ (voir p. 124), on fait agir l'acide chlorhy-

drique et le chlorure de chaux, en solution, il se forme le corps $C^7H^3AzO^2Cl^2$. L'un des deux atomes de chlore est fort stable et se trouve rattaché au noyau benzénique; l'autre l'est beaucoup moins et doit être uni à l'azote.

Ce composé dichloré transforme l'hydroquinone en quinhydrone; les alcalis, l'alcool, l'aniline, HCl le décomposent en lui enlevant un atome de chlore et en formant le dérivé $C^6H^3Cl \begin{array}{c} AzH \\ \diagup \diagdown \\ O \end{array} CO$.

L'acétanilide, traitée de la même façon, fournit le corps $C^6H^3-AzCl(COCH^3)$, qui se comporte comme le précédent. Il fond à 91° et cristallise dans l'acide acétique très étendu. A 172°, il détone en donnant de la parachloracétanilide. HCl à froid et l'alcool absolu à chaud fournissent la même réaction. A 100° l'eau opère à la longue la même transformation. Les alcalis lui enlèvent Cl et le remplacent par H.

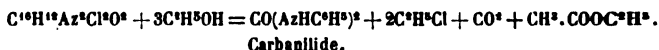
La succinimide donne naissance au dérivé $\begin{array}{c} CH^2-CO \\ | \\ CH^2-CO \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} AzCl$, qui est soluble à chaud dans la benzine et fond à 148°. Les alcalis, l'acide chlorhydrique, etc., le transforment facilement en succinimide.

La benzamide produit le corps $C^6H^5-COAzHCl$ soluble dans l'eau, fusible à 116°. On l'obtient en traitant par une solution de chlorure de chaux de la benzamide dissoute dans l'eau acidulée par l'acide

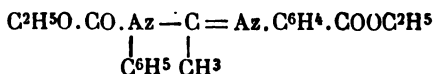
acétique. Il se forme une huile que l'on traite de nouveau par une petite quantité de chlorure de chaux. On dissout dans l'éther, et après évaporation de ce dernier, il reste un liquide qui cristallise, et dont l'auteur étudie la constitution. A. B.

Sur quelques amidines substituées; Morris LOEB

(*D. ch. G.*, t. 19, p. 2340). — Le dérivé $\text{CH}_3\text{-C} \begin{smallmatrix} \text{AzC}^6\text{H}^4\text{-COCl} \\ \text{Az(C}^6\text{H}_5\text{)COCl} \end{smallmatrix}$ obtenu par l'action du phosgène sur l'éthényldiphényldiamine, n'est pas attaqué par l'eau bouillante; les alcalis et les acides le convertissent en amidine. L'alcool donne :

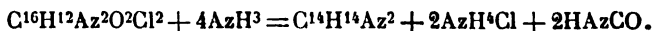


L'éthylate de sodium le transforme en éther



fusible à 90° 5. L'opération se fait en refroidissant fortement et en versant peu à peu le chlorure (1 moléc.) en solution alcoolique dans de l'éthylate de sodium.

Le chlorure et l'éther donnent une amidine quand on les soumet à l'action de l'ammoniaque aqueuse. Celle-ci, en solution alcoolique, agit comme l'alcool. Le chlorure dissous dans C^6H_6 et traité par AzH^3 sec se dédouble :



L'aniline à chaud se comporte de même.

Le chlorure $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^2\text{Cl}^2$, chauffé à 150°, donne du phosgène et un corps $\text{C}^{15}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}$ fusible à 118°, soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine et qui, chauffé avec HCl étendu, se décompose :



Le cyanogène fournit avec l'éthényldiphényldiamine un dérivé qui, vers 165°, fond en se décomposant.

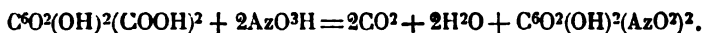
L'uréthane (7 parties) et du phosgène (1 partie) en solution dans la benzine, chauffés à 75° en tube scellé, donnent une substance fusible à 194°, qui a été identifiée avec l'éther allophanique :



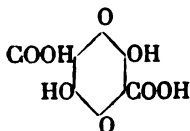
L'alanine, dans les mêmes conditions, ne donne rien de semblable.

A. B.

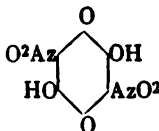
Constitution de l'acide nitranilique; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2398). — Le sel basique de sodium de l'acide dioxyquinonetétraphthalique, traité, à froid d'abord, puis à chaud par l'acide nitrique fumant, perd CO^2 et fournit un précipité pulvérulent; on ajoute de l'eau et on sature par la potasse; il se forme des cristaux de nitranilate de potassium. L'équation suivante rend compte de la réaction :



Les groupes carboxyliques ont été remplacés par les groupes nitrosés; ces derniers doivent donc se trouver dans la position para



Acide dioxyquinonetétraphthalique.

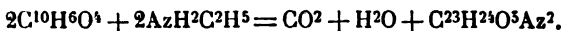


Acide nitranilique.

L'acide nitranilique est donc de la *paradinitrodioxyquinone*.

A. B.

Action des amines sur l'acide phthalylacétique; Éd. MERTENS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2367). — On traite l'acide phthalylacétique par une solution aqueuse d'éthylamine; on filtre et on sature par HCl en refroidissant fortement. Il se dégage CO^2 , et il se forme un précipité fusible à 129° , soluble dans les dissolvants, décomposable par l'eau bouillante et les alcalis et ayant pour composition $\text{C}^{23}\text{H}^{24}\text{O}^5\text{Az}^2$



La chaleur décompose ce corps d'après l'équation

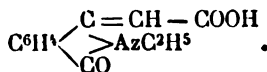


Il se forme de la *méthylène-phthaléthimidine* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{C}=\text{CH}^2 \\ \text{CO} \end{matrix} \text{AzC}^2\text{H}^5$.

L'acide sulfurique dédouble le composé $\text{C}^{23}\text{H}^{24}\text{O}^5\text{Az}^2$ de la façon suivante :



Le dérivé $\text{C}^{12}\text{H}^{13}\text{O}^3\text{Az}$ fond à 180° ; il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante; c'est l'acide *phthaléthimidylacétique*



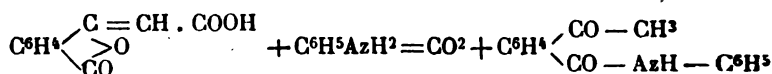
On a préparé ses sels d'argent et de baryum.

La propylamine fournit avec l'acide phthalylacétique le composé $C^{25}H^{28}O^5Az^2$, fusible à 103° .



L'acide sulfurique le convertit en un acide; il donne un dérivé cristallisé avec l'acide nitreux.

L'aniline, chauffée au bain-marie avec l'acide phthalylacétique, forme un dérivé fusible vers $189-192^\circ$, insoluble dans l'eau et l'ammoniaque, soluble dans l'alcool à chaud et dans la benzine



Ce corps, chauffé à 230° , se dédouble; il se produit de la *méthylène-phthalphénimidine* $C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup C = CH^3 \\ \diagdown CO \end{array} AzC^6H^5$, fusible à 100° , soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Traité par SO^4H^2 concentré, il donne naissance à un composé $C^{15}H^{11}AzO$, fusible à 265° , isomérique avec la méthylène-phthalphénimidine.

A. B.

Sur la constitution de l'acide aniluvitonique; A. KUSEL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2249). — L'acide aniluvitonique $C^{11}H^9AzO^2 + H^2O$, obtenu par Boettinger au moyen de l'aniline et de l'acide pyruvique (*Bull.*, t. 36, p. 168), a été envisagé comme un acide méthylquinoléinecarbonique. En effet, la distillation d'un mélange intime de chaux et de bromhydrate d'acide aniluvitonique fournit une base, que Boettinger appelle méthylquinoléine (*D. ch. G.*, t. 16, p. 2359), et que l'auteur considère comme identique avec la quinaldine dont elle possède l'odeur. C'est un liquide incolore, très réfringent, bouillant à $240-242^\circ$ et ayant une densité de 1,0646 à 20° . L'analyse lui assigne la formule $C^{10}H^9Az$.

L'auteur a préparé l'iodométhylate de cette base en suivant les indications de MM. Doebner et de Miller (*Bull.*, t. 43, p. 601); à cet effet, il a chauffé au bain-marie un mélange équimoléculaire de la base et d'iodure de méthyle. Le corps obtenu cristallise en longues aiguilles d'un jaune citron, qui fondent à 194° et qui fournissent par l'action de la potasse concentrée et bouillante une matière d'un rouge cramoisi. L'analyse lui assigne la formule $C^{10}H^9Az \cdot CH^3I$.

La position du groupe méthyle en α se trouve ainsi démontrée, et comme l'acide α - β est connu par les recherches de Friedländer

et Göhring (*Bull.*, t. 41, p. 206), le groupe carboxyle doit occuper la position γ . En d'autres termes, l'acide aniluvitonique de Boettinger est l'acide α -méthylquinoléine- γ -carbonique. C'est la conclusion à laquelle s'est également arrêté C. Beyer [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 33, p. 393] par la comparaison des propriétés de l'acide α -méthyl- γ -carbonique fourni par l'oxydation de la diméthylquinoléine avec celles de l'acide de Boettinger.

T. S.

Sur l'acide métamomesulfoné de la sulfobenzide.

— **Contribution à l'étude des acides sulfesulfonés; Robert OTTO** (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2417). — On chauffe pendant quarante heures à 150° de la sulfobenzide et de l'acide chloro-

sulfurique $\text{SO}^2 < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Il se forme une petite quantité du chlorure $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \text{SO}^2 \text{Cl}$ insoluble dans l'eau, et de l'acide sulfobenzidesulfoné $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \text{SO}^2 \text{H}$, soluble dans l'eau. Pour obtenir cet acide pur, on traite son sel de plomb par H^2S . Il est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans la benzine et l'éther. Il cristallise avec 2 molécules et demie d'eau. Ses sels de potassium, de sodium, d'ammonium, de calcium, de baryum, de plomb et de cuivre cristallisent tous avec plus ou moins d'eau.

Le chlorure s'obtient par l'action de PCl^5 sur l'acide; il fond à 98-99°; il est soluble dans l'alcool et la benzine. A la longue, l'eau bouillante le transforme en acide.

L'amide dérive du chlorure que l'on traite par l'ammoniaque. Elle fond à 154°. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'ammoniaque.

L'anilide dérive du chlorure et de l'aniline. Fusible à 130°. Soluble dans l'alcool, la benzine, insoluble dans l'eau.

L'éther éthylique se prépare avec le chlorure et l'alcoolate de sodium. Fusible à 89°. Soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et dans l'éther.

L'éther phénolique, préparé comme le précédent, est fusible à 106°.

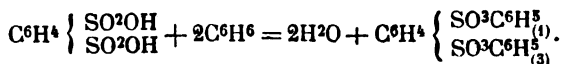
Lorsque l'on chauffe 45 grammes de l'acide, 22 grammes de benzine et 35 grammes d'anhydride phosphorique pendant vingt-quatre heures vers 160-190°, il se forme la sulfone de l'acide sulfobenzidedisulfoné



Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique bouillant.

L'acide benzométadisulfoné, obtenu en décomposant le chlorure

par l'eau, donne, dans les mêmes conditions, la *phénylène-métadi-phényldisulfone*



Ce corps possède toutes les propriétés de l'acide sulfobenzide-monosulfoné décrit plus haut.

A. B.

Action de la potasse en fusion sur la sulfobenzide et la sulfotoluide; Robert OTTO (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2425).

— Traitée par la potasse fondante, la sulfobenzide se décompose en diphenyle, phénol, acide sulfureux, thiophénol, sulfure de phényle.

La sulfotoluide (paratolylsulfone) donne, dans le même cas, du diphenyle, de l'acide sulfureux, du paracrésol.

A. B.

Notices; E. NÖLTING (*D. ch. G.*, t. 19, p. 135). — 1° L' α -iodonaphtaline s'obtient en traitant le sulfate de diazonaphtaline par l'acide iodhydrique; mais un excès de ce dernier acide donne lieu à de la naphthaline. Il vaut mieux soumettre le sulfate de diazonaphtaline en solution acide à l'action de KI à chaud.

Les dérivés iodés de la benzine, du toluène et du métaxylène sont plus stables; il en est de même des composés diazoïques de ces corps. Aucun d'eux ne régénère l'hydrocarbure sous l'effet de l'acide iodhydrique.

2° Le trinitrométacrésol se prépare au moyen de l'acide nitrique et du dérivé diazoïque de la métatoluidine. L'ortho et le paracrésol fournissent des composés dinitrés; le para donne du trinitrocrésol.

3° L'isorcine et la crésorcine sont identiques. Le point de fusion de la première semblait différer de celui de la seconde, ce qui résultait de la présence d'une petite quantité d'acide salicylique dans l'isorcine. Il suffit de traiter cette dernière, encore impure, par le carbonate de calcium (formation de salicylate de calcium insoluble), puis de la faire cristalliser dans l'éther qui ne dissout pas l'acide salicylique. L'isorcine, comme la résorcine, fond vers 102-104°.

A. B.

Addition aux notices cristallographiques sur l' α -nitro- β -acétonaphtalide et l'orthonitrobenzylamine; EUG. LELLMANN. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2531). — L'auteur ajoute aux mémoires qu'il a publiés sur ces deux corps, (*Ibid*, p. 805 et 1607) que les déterminations cristallographiques sont dues à MM. Rischbieth pour le premier et Rinne, pour le second.

Sur les acides bromopyromuciques ; H.-B. HILL et C.-R. SANGER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 333, p. 42-103). — *Acide δ-monobromopyromucique* $C^5H^3BrO^3$. — Cet acide, dont l'existence a déjà été indiquée dans une note antérieure (t. 41, p. 507), s'obtient en chauffant l'acide pyromucique au bain-marie dans un appareil à reflux avec un léger excès de brome. Après cristallisation dans l'eau bouillante, il se présente en lamelles nacrées, fusibles à 183-184°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles à froid dans la benzine et dans le chloroforme, presque insolubles dans le sulfure de carbone et dans l'éther de pétrole. L'eau à 16°,5 en dissout 0,22 0/0 de son poids.

Le sel de baryum $(C^5H^3BrO^3)_2Ba + 4H^2O$, préparé en saturant à chaud l'acide par le carbonate de baryum, cristallise en lamelles nacrées ; l'eau à 18° en dissout 3,36 0/0.

Le sel de calcium $(C^5H^3BrO^3)_2Ca + 3H^2O$ forme de petits prismes groupés en agrégats sphériques ; l'eau à 20° en dissout 1,07 0/0.

Le sel d'argent $C^5H^3BrO^3Ag$ est un précipité cristallin, peu soluble dans l'eau bouillante.

Le sel de sodium $C^5H^3BrO^3Na$ se présente en petites aiguilles groupées concentriquement.

Le sel de potassium $C^5H^3BrO^3K$ cristallise en prismes irréguliers très solubles dans l'eau.

L'éther éthylique $C^5H^3BrO^3.C^2H^5$, obtenu au moyen de l'iodure d'éthyle et du sel d'argent, ou par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool absolu sur l'acide bromopyromucique à la température du bain-marie, cristallise en prismes aigus, fusibles à 17°, et distille à 133-134° sous une pression de 31 millimètres. Sa densité à 20° est 1,528.

L'amide $C^5H^3BrO^2.AzH^2$ prend naissance par l'action de l'ammoniaque aqueuse à 100° en tube scellé sur l'éther éthylique. Elle se présente en longues aiguilles brillantes, fusibles à 144-145°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Tétrabromure δ-monobromopyromucique $C^5H^3BrO^3.Br^4$. — On expose l'acide δ-bromopyromucique à l'action des vapeurs de brome sèches, et on fait recristalliser dans l'acide acétique. On obtient ainsi de fines aiguilles qui se décomposent sans fondre à 173°.

Oxydé par l'acide nitrique, l'acide δ-monobromopyromucique se convertit à chaud en acide fumarique, et à froid en acide maléique.

Acide β-monobromopyromucique $C^5H^3BrO^3$. — On dissout 2 parties d'acide dibromopyromucique fusible 167-168° (Voy. plus loin) dans 4 parties d'ammoniaque ; on ajoute 14 parties d'eau, puis

1 partie de poudre de zinc : la réduction s'accomplit rapidement avec dégagement de chaleur. Lorsqu'une prise d'essai ne précipite plus par le chlorure de calcium et l'ammoniaque, on filtre, on précipite par l'acide chlorhydrique, et on fait recristalliser dans l'eau. On obtient finalement des aiguilles soyeuses, fusibles à 128-129°, et volatiles sans décomposition à une température élevée. Ce corps est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, assez soluble dans le chloroforme et dans la benzine, peu soluble dans le sulfure de carbone et dans l'éther de pétrole. L'eau à 20° en dissout 1,24 0/0.

Le sel de baryum $(C^5H^2BrO^3)^2Ba + H^2O$ forme des lamelles irrégulières ; l'eau à 20° en dissout 2,11 0/0.

Le sel de calcium $(C^5H^2BrO^3)^2Ca + 3H^2O$ cristallise en petites aiguilles ; l'eau à 20° en dissout 1,72 0/0.

Le sel d'argent $C^5H^2BrO^3Ag$ est un précipé cristallin, soluble dans l'eau bouillante.

Le sel de sodium $C^5H^2BrO^3Na$ forme des agrégats cristallins, très solubles dans l'eau froide.

Le sel de potassium $C^5H^2BrO^3K$ cristallise en lamelles rectangulaires.

L'éther éthylique $C^5H^2BrO^3.C^2H^5$ se présente en prismes fusibles à 28-29° ; il distille sans altération à 235° sous une pression de 768 millimètres.

L'amide $C^5H^2BrO^2.AzH^2$ cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 155-156°, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme bouillant, peu solubles dans la benzine, le sulfure de carbone et l'éther de pétrole.

Soumis à l'action prolongée des vapeurs de brome, l'acide β -bromopyromucique ne paraît pas fournir de produit d'addition ; il semble se convertir en acide $\beta\delta$ -dibromopyromucique. Traité par le brome en présence de l'eau, il donne de l'acide mucobromique. L'acide nitrique le transforme à chaud en acide monobromofumérique.

Éther pyromucique et brome. — En soumettant le pyromucate d'éthyle à l'action du brome, les auteurs n'ont pu obtenir l'acide monobromopyromucique fusible à 156-157°, décrit par Schiff et Tassinari. Cette réaction leur a toujours fourni un mélange d'acide δ -monobromopyromucique et d'acide $\beta\gamma$ - et $\beta\delta$ -dibromopyromucique.

Tétrabromure d'acide pyromucique et soude alcoolique. — Lorsqu'on soumet l'acide pyromucique sec à l'action des vapeurs de brome, on le convertit pour la majeure partie en tétrabromure d'acide pyromucique (décrit par Tœnnies, t. 33, p. 202) ; il se produit en

même temps une petite quantité de tétrabromure d'acide δ -monobromopyromucique, dont on peut le séparer aisément par cristallisation dans l'acide acétique.

Traité par la soude alcoolique à une température qui ne doit pas dépasser 25° , le tétrabromure d'acide pyromucique se dissout avec formation de sels sodiques des acides δ -monobromopyromucique, tribromopyromucique, $\beta\gamma$ -dibromopyromucique et $\beta\delta$ -dibromopyromucique : ces sels se déposent pour la majeure partie par le refroidissement du liquide.

Pour séparer ces acides, on dissout leur mélange (régénéré des sels sodiques par l'acide chlorhydrique) dans l'ammoniaque à $\frac{1}{30}$ et on ajoute à la solution du chlorure de calcium, qui précipite le $\beta\delta$ -dibromopyromucate de calcium. On filtre et on acidule par l'acide chlorhydrique. Le mélange des trois autres acides est alors traité par l'eau bouillante, qui laisse à l'état insoluble l'acide tribromopyromucique. Enfin les deux autres acides sont séparés l'un de l'autre par cristallisation dans la benzine.

Le liquide d'où s'est déposé le mélange des sels sodiques des acides précédents fournit par addition d'eau un liquide huileux, volatil avec la vapeur d'eau, qui, séché sur le chlorure de calcium et soumis à la distillation fractionnée dans le vide (20^{mm}) fournit à $57-69^{\circ}$ un mélange répondant à la composition du *dibromofurfurane* $C^4H_2Br_2O$, et paraissant contenir deux isomères; à $98-102^{\circ}$ un produit qui se solidifie partiellement dans le récipient. Les cristaux fondent à 77° et ont pour composition $C^4H^3BrO^2$; la partie restée liquide est du *tribromofurfurane* C^4HBr^3O .

Acide $\beta\delta$ -dibromopyromucique $C^5H_2Br_2O^3$. — Cet acide, dont on vient d'indiquer la formation au moyen du tétrabromure d'acide pyromucique, peut aussi être préparé par l'action du brome sur l'acide pyromucique à la température du bain-marie dans un appareil à reflux. Purifié par transformation en sel de baryum, puis cristallisation dans la benzine ou dans l'eau bouillante, il se présente en petits prismes obliques, fusibles à $167-168^{\circ}$, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme bouillant, peu solubles dans le sulfure de carbone et dans l'éther de pétrole. L'eau à 20° en dissout 0,28 0/0.

Le sel de baryum $(C^5HBr^2O^3)_2Ba + 4H^2O$ se présente en fines aiguilles; l'eau à 16° en dissout 0,10 0/0.

Le sel de calcium $(C^5HBr^2O^3)_2Ca + 3H^2O$ cristallise en petits prismes; l'eau à 17° en dissout 0,30 0/0.

Le sel d'argent $C^5HBr^2O^3Ag$ se présente en fines aiguilles grou-

pées en faisceaux, qu'on peut faire recristalliser sans décomposition dans l'eau bouillante.

Le sel de sodium $C^5HBr^2O^3Na + 2H^2O$ cristallise en aiguilles courtes.

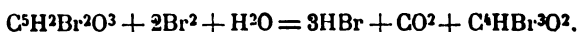
Le sel de potassium $C^5HBr^2O^3K$ forme de longues aiguilles.

L'éther éthylique $C^5HBr^2O^3.C^2H^5$ se présente en prismes fusibles à 57-58°; il distille avec décomposition à 271-272° sous 765 millimètres de pression.

Le bromure de $\beta\delta$ -dibromopyromucyle $C^5HBr^2O^3.Br$ peut être obtenu par l'action du brome sur l'acide pyromucique; purifié par distillation fractionnée dans le vide, il forme des cristaux fusibles à 45-46° et distille à 153-155° sous 24 millimètres de pression.

L'amide $C^5HBr^2O^3.AzH^2$ forme des aiguilles soyeuses fusibles à 175-176°, très solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine bouillante, presque insolubles dans le sulfure de carbone et dans l'éther de pétrole.

Traité par l'eau et le brome à une température peu élevée, l'acide $\beta\delta$ -dibromopyromucique fournit, comme produit principal, du bromure de monobromomaléyle (fusible à 55-56°), suivant l'équation :



Oxydé par l'acide nitrique, l'acide $\beta\delta$ -dibromopyromucique se convertit en acide monobromofumarique $C^4H^3BrO^4$, fusible à 174-175°.

Acide $\beta\gamma$ -dibromopyromucique $C^5H^2Br^2O^3$. — Ce corps, dont on a indiqué plus haut la préparation, se présente en cristaux fusibles à 191-192°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, assez solubles dans le chloroforme bouillant, peu solubles dans le sulfure de carbone et dans l'éther de pétrole; l'eau à 20° en dissout 0,21 0/0.

Le sel de baryum $(C^5HBr^2O^3)^2Ba + 2H^2O$ se présente en aiguilles groupées concentriquement; l'eau à 20° en dissout 0,35 0/0.

Le sel de calcium $(C^5HBr^2O^3)^2Ca + 5H^2O$ cristallise en aiguilles; l'eau à 20° en dissout 1,15 0/0.

Le sel d'argent $C^5HBr^2O^3Ag$ forme des aiguilles solubles dans l'eau bouillante.

Le sel de sodium $C^5HBr^2O^3Na + 2H^2O$ cristallise en aiguilles soyeuses.

Le sel de potassium $C^5HBr^2O^3K$ se présente en prismes peu solubles dans l'eau.

L'éther éthylique $C^5HBr^2O^3.C^2H^5$ forme de fines aiguilles fusibles à 67-68°, très solubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole et l'alcool bouillant.

L'*amide* $C^5HBr^2O^3$. AzH^3 se présente en aiguilles fines et brillantes, fusibles à 195-196°.

Soumis à l'action des vapeurs de brome, l'acide $\beta\gamma$ -dibromopyromucique ne paraît pas former de produit d'addition; il semble se convertir dans ces conditions en *acide tribromopyromucique*. Traité par le brome en présence de l'eau, il donne du *tétrabromofurfurane* C^4Br^4O , fusible à 64-65°, ainsi qu'une petite quantité d'un composé fusible à 89° et ayant pour composition $C^4H^2Br^2O^2$, et qui paraît être de l'aldéhyde dibromomaléique.

Chauffé avec de l'acide nitrique dilué, l'acide $\beta\gamma$ -dibromopyromucique perd de l'acide carbonique et donne un mélange d'acides mucobromique et dibromomaléique.

Acide tribromopyromucique $C^5HBr^3O^3$. — Ce corps prend naissance par l'action du brome sec sur l'acide $\beta\gamma$ -dibromopyromucique; on le prépare plus facilement en traitant par la soude alcoolique le tétrabromure d'acide δ -monobromopyromucique; il se forme dans cette dernière réaction une certaine quantité de tribromofurfurane que l'on peut séparer par distillation avec la vapeur d'eau et rectification ultérieure sous pression réduite.

Régénéré de son sel de sodium, l'acide tribromopyromucique se présente en petites aiguilles fusibles à 218-219°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans le chloroforme et dans la benzine. L'eau à 19° en dissout 0,071 0/0.

Le sel de baryum $(C^5Br^3O^3)^2Ba + 3H^2O$ cristallise en petites aiguilles; l'eau à 20° en dissout 0,20 0/0.

Le sel de calcium $(C^5Br^3O^3)^2Ca + 4H^2O$ forme de petites aiguilles; l'eau à 20° en dissout 0,55 0/0.

Le sel d'argent $C^5Br^3O^3Ag$ est un précipité cristallin, à peine soluble dans l'eau bouillante.

Le sel de sodium $C^5Br^3O^3Na + H^2O$ forme des aiguilles peu solubles dans l'eau froide.

Le sel de potassium $C^5Br^3O^3K + H^2O$ se présente en petites aiguilles groupées en agrégats sphériques.

L'*éther éthylique* $C^5Br^3O^3$. C^2H^5 cristallise en prismes rectangulaires fusibles à 104°, très solubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, peu solubles dans l'éther de pétrole et dans l'alcool bouillant.

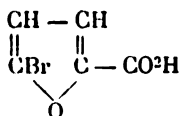
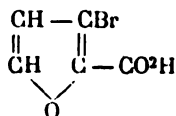
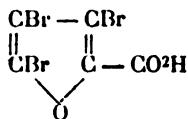
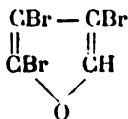
L'*amide* $C^5Br^3O^3$. AzH^3 forme de fines aiguilles fusibles à 222-223°, très solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'éther, le chloroforme et la benzine, presque insolubles dans le sulfure de carbone et dans l'éther de pétrole.

Traité par le brome et l'eau, l'acide tribromopyromucique se con-

vertit en *tétrabromofurfurane*; il se produit en même temps une petite quantité d'acide dibromomaléique.

L'acide nitrique dilué transforme par une ébullition prolongée l'acide tribromopyromucique en *acide dibromomaléique*.

Les auteurs terminent leur mémoire par quelques considérations théoriques, qui les conduisent aux formules de structure suivantes :

Acide δ -monobromopyromucique.Acide β -monobromopyromucique.Acide
tribromopyromucique.Tribromofurfurane
dérivé de l'acide tribromopyromucique.

AD. F.

Sur les acides sulfamiques de la série aromatique ;
J. WAGNER, note préliminaire (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1157). — En cherchant à préparer les acides pyridinesulfoniques au moyen de l'acide chlorosulfurique ou du chlorure de sulfuryle, l'auteur a obtenu un composé cristallin, fusible à 155°, ayant pour formule $\text{C}^5\text{H}^5\text{AzSO}^3$. Ce corps se dédouble par l'eau et par l'alcool avec formation de sulfate de pyridine et d'acide sulfurique (ou d'acide éthylsulfurique). L'auteur lui donne le nom d'acide *anhydropyridine-sulfurique*.

L'acide anhydropyridinesulfurique se dissout aisément dans l'aniline; l'éther précipite de cette solution du *phénylsulfamate d'aniline* $\text{C}^6\text{H}^5\text{.AzH.SO}^3\text{H.C}^6\text{H}^5\text{.AzH}^3$, en lamelles fusibles à 192°.

Traité par une solution alcoolique d'éthylate de sodium, le phénylsulfamate d'aniline fournit un précipité cristallin de *phénylsulfamate de sodium* $\text{C}^6\text{H}^5\text{.AzH.SO}^3\text{Na}$.

AD. F.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 24 DÉCEMBRE 1886.

Présidence de M. DE CLERMONT.

Est nommé membre résidant : M. BÉHAL, pharmacien en chef de l'hôpital Bichat ; est nommé membre non résidant : M. QUANTIN, préparateur à l'École de Grignon (Seine-et-Oise).

M. CH. COMBES montre que la loi des chaleurs latentes $\frac{L}{T} = \text{const.}$, présentée comme nouvelle par M. Le Chatelier, est une conséquence immédiate et déjà formulée par divers auteurs d'une loi de Dalton et du principe de Carnot. La loi de Dalton a été reconnue inexacte et remplacée depuis par des lois plus approchées, ce qui explique comment la constante de M. Le Chatelier varie depuis 2,4 jusqu'à 4,8 en passant par 3.

M. GORGÉU a obtenu la zincite ZnO par l'action de l'eau sur un mélange de fluorure de zinc et de fluorure de potassium. Elle cristallise en prismes hexagonaux pyramidés jaunes. Il a obtenu également la willehmite $\text{SiO}_2, 2\text{ZnO}$ en chauffant au rouge un mélange de sulfate de zinc, de sulfate de potasse et de silice. Il se dégage du gaz sulfureux. Les essais tentés pour obtenir de même le silicate neutre SiO_2, ZnO n'ont pas abouti.

M. L. BOURGEOIS présente à la Société des échantillons de carbonates cristallisés obtenus en chauffant en tubes scellés des carbonates amorphes avec une solution d'un sel ammoniacal, et laissant refroidir lentement le tube, puis répétant plusieurs fois l'opération. Il est arrivé au même résultat en chauffant des sels métalliques avec de l'urée. Les carbonates ainsi obtenus cristallisés ont été ceux de calcium (spath et arragonite), baryum, strontium, magnésium, cadmium, plomb.

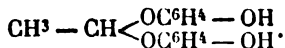
Les sels de cuivre fournissent un sel basique.

M. MAUMENÉ fait observer que l'on obtient le même sel basique en précipitant le sulfate de cuivre par une quantité insuffisante de carbonate de sodium.

M. Maumené rappelle ensuite les propriétés de la saccharine de Fahlberg, dont il montre un échantillon envoyé par Fahlberg. Il a reconnu que cette substance est un mélange. L'alcool faible la dissout à 100°, et par refroidissement, on obtient des cristaux renfermant 13 0/0 de soufre, tandis que la matière qui reste en dissolution en renferme 15 0/0.

M. A. COMBES a appliqué au chlorure de butyryle la réaction qu'il avait décrite précédemment entre le chlorure d'acétyle et le chlorure d'aluminium. Il a obtenu un composé organométallique que l'eau détruit en donnant un composé solide, fondant à 107°, bouillant dans le vide à 216°. Ce corps a pour formule $C^{12}H^{18}O^3$. C'est un anhydride de l'acide diacétonique *butyryle-butryl-butyrique*. Cet anhydride, traité par la potasse, donne le sel de potassium de l'acide correspondant. On obtient l'éther de cet acide en traitant par l'alcool le composé organométallique décrit plus haut. L'éther est un liquide bouillant à 125° dans le vide.

M. CAUSSE décrit les propriétés du corps cristallisé qu'il a obtenu par l'action de la résorcine sur l'aldéhyde en présence d'acide sulfurique étendu. Ce composé a pour formule $C^{14}H^{14}O^4$. L'anhydride acétique le convertit en un dérivé diacétique. On peut donc lui attribuer la formule



M. A. COLSON a mesuré la chaleur de dissolution de l'érythrite (— 5,2). Cet alcool se combine à la potasse avec faible dégagement de chaleur et donne un composé cristallisé. Avec le bromure de phosphore, l'érythrite fournit une tétrabromhydrine identique au tétrabromure de crotonylène. Le brome convertit ce corps : 1° en un hexabromure $C^6H^4Br^6$ fusible à 168°; 2° en un isomère liquide. Ce dernier, saponifié par l'eau alcaline, se transforme en un acide qui paraît être l'acide tartrique.

M. ALLARY envoie à la Société un pli cacheté et un mémoire sur l'utilisation des acides provenant de la fabrication du coton poudre.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 20. — Sur la production artificielle de la zincite et de la willémité; par M. Alexandre GORGEU.

Production artificielle de la zincite. — Le protoxyde de zinc, connu dans la nature sous le nom de zincite, se présente sous la

forme de masses laminaires, de couleur rouge orangé, et dérivant du système hexagonal.

Cette espèce minérale a été obtenue artificiellement par plusieurs savants : par M. Daubrée, en faisant passer un courant de chlorure de zinc sur la chaux portée au rouge ; par M. Becquerel, en faisant agir la potasse sur l'oxyde de zinc amorphe ; par M. Regnault, en décomposant à haute température la vapeur d'eau par le zinc ; et enfin par MM. Dupont et Ferrières qui, en faisant réagir mutuellement les vapeurs d'eau et de chlorure de zinc dans un creuset chauffé au rouge vif (1), ont obtenu la zincite sous la forme de prismes hexagonaux, avec une couronne de modifications, autour des bases.

Les nouveaux procédés qui m'ont permis de reproduire la zincite, reposent sur la décomposition par la chaleur de plusieurs sels de zinc dans des conditions qui permettent au protoxyde de cristalliser.

Zincite obtenue avec le sulfate de zinc. — Le sulfate de zinc, soumis à l'action de la chaleur, perd toute son eau de cristallisation, et jusqu'à la température du rouge sombre n'éprouve pas de décomposition. Le dégagement d'acide sulfureux commence vers le rouge cerise. Après une calcination suffisamment prolongée au rouge vif, le résidu est de l'oxyde de zinc pur et cristallin, au moins en partie.

Le sulfate de zinc mélangé préalablement à $\frac{1}{2}$ ou 1 équivalent de sulfates potassique ou sodique, chauffé au rouge, donne une masse fondue, limpide, qui se décompose peu à peu lorsqu'on atteint une température voisine du rouge cerise clair. La décomposition est d'autant plus difficile que la proportion de sel alcalin est plus forte.

Pour obtenir un oxyde bien cristallisé, il faut opérer sur un mélange de 1 équivalent de sulfate de zinc et $\frac{1}{2}$ ou 1 équivalent de sulfate alcalin, et effectuer la calcination dans un creuset de platine. En modérant l'action de la chaleur, de manière à ce que le dégagement d'acide sulfureux s'effectue lentement, on voit les cristaux se former et rester en suspension dans la masse fondue. On arrête l'expérience lorsqu'une proportion importante du sel de zinc est décomposée. La masse refroidie, traitée à plusieurs reprises par l'eau bouillante, laisse insolubles une partie légère, blanche, et une partie lourde, jaune verdâtre ; elles sont composées des mêmes éléments cristallisés, très petits dans la partie blanche,

(1) *Encyclopédie chimique* de M. Fremy, t. 2, p. 55 (art. de M. Bourgeois).

et atteignant de $\frac{3}{100}$ à $\frac{20}{100}$ de millimètres d'épaisseur dans la partie jaune. On sépare par décantation les cristaux les plus lourds, et on enlève ainsi les petites quantités de sous-sulfate de zinc que l'eau bouillante laisse quelquefois insolubles.

Les cristaux ainsi isolés sont anhydres, leur couleur est jaune verdâtre ou verdâtre et ils présentent un éclat nacré. Calcinés au rouge, ils prennent une belle teinte jaune, et reprennent par le refroidissement leur couleur primitive sans avoir changé de poids. Ils ne contiennent pas de sulfure et rarement retiennent une petite quantité d'acide sulfurique; ils sont donc formés d'oxyde de zinc pur.

Ces cristaux affectent la forme de prismes hexagonaux et surtout de plaques hexagonales sans modifications. Examinés entre deux nicols croisés, les prismes se montrent fortement biréfringents, positifs, et éteignent la lumière polarisée suivant leur axe principal; les lamelles hexagonales posées à plat sont, au contraire, sans action sur la lumière polarisée parallèle, et leurs angles sont de 120° . Cet oxyde de zinc cristallise donc, comme la zincite, dans le système hexagonal régulier.

En comparant, dans les mêmes conditions, la dureté de cet oxyde et celle de la zincite, je les ai trouvées identiques; leurs poussières rayent facilement le spath calcaire et difficilement la fluorine. Leurs densités sont aussi les mêmes; tandis que celle de la zincite varie de 5,4 à 5,7, j'ai trouvé pour les oxydes de trois préparations différentes les densités : 5,5; 5,5; 5,6.

Les acides étendus agissent de même sur les oxydes de zinc naturel et artificiel; ils les dissolvent rapidement à chaud et lentement à froid.

Ce mode de reproduction de la zincite n'est, on le voit, qu'une application du procédé qui a permis à M. Debray d'obtenir cristallisées la magnésie (Periclase) et la glucine.

Zincite préparée au moyen de l'azotate de zinc. — L'azotate de zinc, on le sait, est facilement décomposable par la chaleur et le résultat final de cette décomposition est de l'oxyde de zinc pur. Lorsqu'on opère lentement et que l'on arrête l'opération avant que la totalité de l'azotate soit décomposée, on obtient un culot qui, traité par l'eau bouillante, laisse déposer une partie blanche légère, formée de sous-azotate, et une partie lourde qui est de l'oxyde de zinc. Cet oxyde est anhydre, jaune verdâtre, et se présente sous la forme de pyramides hexagonales, souvent groupées deux à deux. Elles sont alors soudées par leurs bases et l'une des deux pyramides paraît plus aiguë que l'autre.

Zincite obtenue à l'aide du fluorure de zinc. — Le fluorure de zinc peut aussi servir à préparer de jolis cristaux d'oxyde de zinc. Lorsqu'on le grille avec précaution, il se transforme complètement en protoxyde pur, mais amorphe. Au sein de 6 parties de fluorure de potassium, la décomposition de 5 parties de fluorure de zinc s'opère encore facilement, et cette fois l'oxyde est cristallisé. Ce mélange des deux fluorures doit être maintenu, à l'état de fusion, au rouge cerise clair, pendant une heure, dans un creuset de platine muni d'un couvercle à bords rabattus, c'est-à-dire dans des conditions qui permettent à l'air humide, aidé de la chaleur, d'opérer la décomposition des fluorures. On remue de temps en temps le mélange pâteux et, après refroidissement, on le traite par l'eau bouillante. Celle-ci laisse insolubles des cristaux très nets, mélangés à une petite quantité de précipité amorphe que l'on peut enlever, sans altérer les cristaux, par un traitement rapide à l'acide acétique étendu de 200 volumes d'eau.

Il reste alors des prismes à six pans, terminés par des pyramides hexagonales posées sur les arêtes de la base. Ces cristaux sont de l'oxyde pur, de couleur jaune verdâtre, et ne perdant rien à la calcination.

Lorsque l'on verse peu à peu le fluorure de zinc dans le fluorure de potassium, on observe qu'une quantité notable du composé zincique se dissout d'abord dans le fluorure alcalin. Cette solubilité ne doit pas être étrangère à la cristallisation de l'oxyde de zinc.

Je ferai observer que chaque mode de préparation de la zincite, produit cet oxyde sous une forme particulière; ce fait n'est pas sans précédents, mais il mérite d'être signalé.

Les cristaux d'oxyde de zinc, obtenus par les divers procédés qui viennent d'être décrits, présentent une teinte jaune verdâtre bien éloignée de la couleur jaune orangé foncé, du produit naturel. Les faits suivants me paraissent démontrer à quelle cause est due cette coloration anormale.

La zincite de la nature est rapidement et entièrement soluble dans l'acide azotique étendu de 10 volumes d'eau, et cet acide dilué est incapable de dissoudre les suroxydes de manganèse; on trouve cependant dans la dissolution, une quantité très notable de protoxyde de manganèse, on doit donc admettre que la zincite naturelle doit sa coloration à la présence du « protoxyde » et non d'un suroxyde de ce métal.

Le fait suivant confirme cette conclusion: l'addition de 10 centièmes de sulfate manganoux au mélange de sulfate de soude et de zinc, permet de produire artificiellement des cristaux de couleur

jaune orangé renfermant $\frac{1}{100}$ de « protoxyde » de manganèse et identiques en tous points à la zincite naturelle.

Production artificielle de la willémite. — Le silicate neutre de zinc $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{ZnO}$, connu dans la nature sous le nom de willémite, se présente quelquefois sous la forme de prismes hexagonaux terminés par un rhomboèdre obtus.

Ce silicate a été obtenu artificiellement, sous forme de prismes hexagonaux, par M. H. Sainte-Claire Deville, en faisant réagir, au rouge cerise clair, des vapeurs de fluorure de silicium et d'acide fluorhydrique, sur l'oxyde de zinc ou inversement le fluorure de ce métal sur la silice.

Les méthodes de reproduction, qui font l'objet de cette note, sont fondées sur l'action qu'exerce la silice sur plusieurs sels de zinc.

La silice se combine déjà directement au protoxyde de zinc, et plus facilement au sulfate de zinc, lorsque l'on calcine de pareils mélanges au rouge vif. Le silicate produit est soluble dans les acides étendus comme le silicate neutre, mais il est amorphe.

Au sein de l'azotate manganeux fondu, la silice hydratée est en partie attaquée, mais le silicate formé n'est pas cristallisé.

En présence du chlorure de zinc fondu, pur ou mélangé de chlorure alcalin et lorsqu'on opère en présence de la vapeur d'eau, la combinaison de la silice et de l'oxyde de zinc s'opère facilement. L'eau bouillante laisse insolubles des cristaux de silicate neutre. Ces cristaux se présentent sous la forme d'aiguilles très minces, fortement biréfringentes, positives, et qui éteignent la lumière polarisée parallèlement à leur longueur, toutes propriétés appartenant aussi à la willémite. Les cristaux obtenus sont trop minces pour que l'on puisse affirmer que ce sont des prismes hexagonaux. Il est, de plus, difficile de les obtenir exempts de chlore.

Le moyen qui m'a le mieux réussi pour préparer des cristaux nets de silicate neutre de zinc a été de faire agir la silice hydratée sur un mélange fondu de sulfate de zinc et de sulfate alcalin. Dans un pareil mélange, la décomposition du sel zincique est retardée, le silicate se forme lentement et il est facile de discerner la forme des cristaux obtenus.

Pour obtenir sûrement un produit bien cristallisé, il convient d'employer 40 à 80 grammes d'un mélange fait avec 1 équivalent de sulfate de zinc, $\frac{1}{2}$ ou 1 équivalent de sulfate de potassium ou de sodium, et $\frac{1}{30}$ de leur poids de silice hydratée. On maintient le

tout en fusion, à la température qui provoque un dégagement régulier et peu abondant d'acide sulfureux, jusqu'à ce que la plus grande partie de la silice soit transformée en silicate. Ce moment est facile à saisir : il suffit de prendre un peu de la matière fondue, de temps en temps, et de voir la quantité de silice amorphe ou cristallisée (tridymite) que cette prise laisse insoluble dans les acides après sa désagrégation par l'eau bouillante. La durée de l'opération est de 1 heure à 1 heure $\frac{1}{2}$, quand on opère sur 40 grammes de matière.

Il faut avoir soin de remuer plusieurs fois le mélange fondu, avec un fil de platine, pour faire redescendre dans les parties inférieures du creuset la silice et le silicate amenés par les bulles qui se dégagent à la surface du bain fondu.

Le culot traité par l'eau bouillante laisse insolubles les cristaux de silicate et une très petite quantité de sous-sulfate que l'on enlève facilement, sans altérer les cristaux, par un traitement rapide à l'acide acétique étendu de 200 volumes d'eau froide. Ce réactif ne dissout pas de silicate après quelques minutes de contact.

Les cristaux ainsi purifiés ont une épaisseur comprise entre $\frac{1}{100}$ et $\frac{5}{100}$ de millimètres. Ce sont des prismes hexagonaux terminés par un rhomboèdre obtus, combinaison de formes présentée par la willémite; comme les cristaux naturels, ils sont fortement biréfringents, positifs et éteignent la lumière polarisée, parallèlement à leur longueur.

En comparant à la dureté de la willémite, celle d'un silicate artificiel ne contenant que $\frac{1}{100}$ de tridymite, on les a trouvées exprimées par le même nombre 5,5.

Pour déterminer la densité de la willémite artificielle, on a choisi l'échantillon le mieux cristallisé. Ce silicate renfermait 2,3 0/0 de tridymite et 3 0/0 de protoxyde de zinc cristallisé. La densité de ce mélange, prise sur 3 grammes de matière par la méthode du flacon, a été trouvée égale à 4,22. Étant donnée 2,2 pour la densité de la tridymite, et 5,5 pour celle de la zincite, un simple calcul donne, pour la densité du silicate pur, le chiffre 4,25. Celle du silicate naturel varie de 3,9 à 4,29.

L'analyse du silicate de zinc mêlé de tridymite a été effectuée en traitant un poids connu de matière, par l'acide azotique étendu et bouillant. Le poids de la partie insoluble indiquait la quantité de silice non attaquée. La silice du silicate a été dosée dans la partie

soluble après évaporation à sec; enfin on a déterminé la proportion d'oxyde de zinc, en évaporant la solution séparée de la silice, avec un excès d'acide sulfurique, et en transformant le sulfate en oxyde de zinc, par une calcination au rouge vif. Voici les résultats de trois analyses, déduction faite de la silice non attaquée :

				Rapports d'oxygène.	Théorie.
SiO ₂	26,2	26,2	26,6	1,00	27,27
ZnO.....	73,8	73,8	73,4	1,02	72,73

Les acides agissent de la même manière sur les deux silicates naturel et artificiel; ils les dissolvent complètement à chaud sans production de silice gélatineuse, quand ils sont étendus et employés en quantité suffisante. Les acides concentrés les dissolvent encore mais se prennent en gelée par le refroidissement.

Les silicates cristallisés obtenus artificiellement sont anhydres comme la willémitte, et ne jaunissent par la calcination que lorsqu'ils renferment du protoxyde de zinc en excès.

La silice hydratée employée a été celle qui résulte de l'action des acides sur le silicate de soude après dessiccation au bain-marie du résidu de cette attaque.

La silice calcinée, le sable donnent naissance aux mêmes produits que l'acide silicique hydraté; leur action est seulement plus lente.

Je n'ai jamais constaté l'existence du silicate acide de zinc, SiO².ZnO, même en opérant dans les conditions les plus favorables à la production de ce silicate. Pour essayer de l'obtenir, on a opéré à basse température, de manière à retarder la transformation de la silice en tridymite, et on a arrêté la décomposition lorsqu'il restait encore beaucoup d'acide silicique. Dans ces conditions les cristaux obtenus ont encore présenté la forme du silicate neutre; ils étaient solubles dans les acides étendus, agissaient comme la willémitte sur la lumière polarisée et présentaient la même composition chimique, ainsi que le prouvent les chiffres suivants :

		Silicate seul.	Théorie.
Tridymite.....	25,60	"	"
Silice du silicate....	19,70	26,60	27,27
ZnO.....	54,70	73,40	72,73

Je me propose d'examiner les réactions qui se produisent au sein des sulfates alcalins fondus, soit entre les sulfates à base de sesquioxides et les sulfates de protoxyde, soit lorsque la silice ou le kaolin s'y trouvent en présence d'un sulfate décomposable par la chaleur. J'ai déjà obtenu en faisant agir le sulfate ferrique sur le sulfate de zinc et par l'action de la silice sur le sulfate de ma-

gnésie, des composés cristallisés dont je ferai connaître la nature à la Société chimique, aussitôt que j'aurai terminé leur étude.

N° 21. — Sur les relations de l'efflorescence et de la déliquescence des sels avec la tension maximum des solutions saturées; par M. H. LESCEUR.

I. — Les conditions de l'efflorescence et de la déliquescence des sels ont été fixées par les travaux classiques de M. Debray. Elles peuvent être reliées à la tension maximum des solutions saturées.

En effet, imaginons qu'à un sel anhydre on ajoute de l'eau par petites portions, en produisant tous les intermédiaires jusqu'à la solution très étendue, et considérons la suite des tensions maxima de la vapeur d'eau émise par les différents systèmes, la température demeurant constante. En général, l'eau constituera d'abord avec le sel un ou plusieurs hydrates successifs; ceux-ci présenteront des tensions de dissociation propres. On observera donc en premier lieu, comme l'a démontré M. Debray, une ou plusieurs périodes de tensions uniformes avec passage brusque de l'une à l'autre.

A la fin, l'eau étant en quantité suffisante, tout sera dissous. On sait, depuis les travaux de Wüllner, que la variation de la tension maximum des solutions salines est en raison inverse du poids de sel dissous. Les tensions maxima de la dernière période offriront donc une série continue et tendront vers la tension maximum de l'eau pure.

Entre ces périodes extrêmes, se trouve l'état de saturation de la solution, avec une tension maximum uniforme; cette période se continue insensiblement avec l'état de solution totale; elle est ordinairement séparée de l'état de combinaison par une brusque transition.

J'ai observé que quelques millièmes d'eau, en sus de l'eau chimiquement combinée, suffisaient, en général, pour faire apparaître la tension maximum de la solution saturée.

Toutes ces périodes ne se rencontrent pas nécessairement dans l'hydratation d'un sel quelconque. Les premières, notamment, qui correspondent à la formation d'hydrates définis, peuvent manquer.

Si, au lieu d'un sel en voie d'hydratation, nous envisageons la solution très étendue d'un sel en voie de déshydratation et poussons celle-ci jusqu'au sel anhydre, les tensions de la vapeur émise offriront encore une succession discontinue et d'ordinaire exactement inverse de la précédente.

Imaginons maintenant notre sel anhydre, ou notre solution très étendue, placé dans une atmosphère où la vapeur d'eau ait une

force élastique f . L'équilibre tendra à s'établir avec l'humidité ambiante. Les deux systèmes absorberont ou émettront de la vapeur d'eau, en reproduisant en partie la série des phénomènes analysés plus haut.

II. — Le sel anhydre condensera de l'eau jusqu'à ce que la tension maximum du système ainsi formé soit devenue f . Si f est suffisamment élevé, cette hydratation spontanée dépassera toutes les étapes, hydrates successifs, solution saturée, et ne prendra fin que dans la période de dilution de la solution. Si f est moins grand, l'hydratation ne pourra franchir tous les échelons et s'arrêtera devant l'un d'eux.

La nature du produit joue un grand rôle. Tel sel condense, à des titres divers, plus que son poids d'eau. Tel autre donne d'emblée la solution saturée. Tel autre, enfin, fixe seulement quelques millièmes d'humidité.

Le passage au dernier échelon, quand il a lieu, la liquéfaction partielle du produit, appelle surtout l'attention; c'est le phénomène de la *déliquesco*. Pour que ce phénomène se produise avec une substance, il faut et il suffit que la solution saturée de cette substance présente une tension maximum φ plus petite que la force élastique de l'humidité atmosphérique. Comme cette dernière est variable, il n'y a point de substances déliquescentes d'une façon absolue; c'est ce qui résulte des travaux de M. Debray.

Le tableau suivant, qui contient la tension maximum à $+ 20^\circ$ de quelques solutions saturées, représente l'échelle de déliquescence à cette température.

Échelle de déliquescence (à $+ 20^\circ$).

	φ .
Azotate de potasse, environ	15 ^{mm}
Chlorure de potassium.....	13,55
Acétate de soude cristallisé.....	12,4
Acide iodique.....	11,6
Chlorure de strontium.....	11,5
Azotate de soude.....	11,15
Chromate de soude.....	10,6
Azotate de chaux.....	9,3
Azotate d'ammoniaque.....	9,1
Bromure de strontium.....	9,1
Carbonate de potasse.....	6,9
Chlorure de magnésium.....	5,75
Chlorure de calcium cristallisé.....	5,6
Acétate de potasse.....	3,9
Acide arsénique.....	2,3
Soude caustique, environ	1
Potasse caustique, environ.....	0,8

III. — Si l'on envisage, au contraire, la déshydratation spontanée d'une dissolution saline dans une atmosphère où l'humidité ait une force élastique f , on voit que la solution étendue se transformera d'abord en solution saturée, puis en hydrate sec; celui-ci pourra encore perdre de l'eau en se dissociant, s'il possède une tension de dissociation Φ supérieure à f . Ce dernier acte est l'*efflorescence*. La propriété que possèdent les hydrates salins de s'effleurir n'a rien d'absolu et dépend de l'état hygrométrique. (H. Debray.)

Le tableau suivant, qui renferme les tensions de dissociation de quelques hydrates à $+ 20^\circ$, représente l'échelle d'efflorescence à cette température.

Échelle d'efflorescence (à $+ 20^\circ$).

	Φ .
Arséniate de soude ($\text{AsO}_5, 2\text{Na}, 25\text{HO}$), environ.....	16 ^{mm}
Sulfate de soude ($\text{NaO}, \text{SO}_3, 10\text{HO}$)	13,9
Phosphate de soude ($\text{PhO}_5, 2\text{NaO}, 25\text{HO}$) (M. Debray)...	13,5
Acétate de soude ($\text{C}^4\text{H}^3\text{NaO}^4, 6\text{HO}$).....	12,4
Carbonate de soude ($\text{NaO}, \text{CO}_2, 10\text{HO}$).....	12,1
Phosphate de soude ($\text{PhO}_5, 2\text{NaO}, 15\text{HO}$) (M. Debray)...	9,0
Sulfate de cuivre ($\text{CuO}, \text{SO}_3, 5\text{HO}$).....	6,0
Hydrate de strontiane ($\text{SrO}, 9\text{HO}$)	5,6
Chlorure de strontium ($\text{SrCl}, 6\text{HO}$).....	5,6
Chlorure de nickel ($\text{NiCl}, 6\text{HO}$)	4,6
Arséniate de soude ($\text{AsO}_5, 2\text{NaO}, 15\text{HO}$).....	4,6
Hydrate de baryte ($\text{BaO}, 9\text{HO}$).....	4,2
Acide borique ($\text{BoO}_3, 3\text{HO}$), environ.....	2,0
Bromure de strontium ($\text{SrBr}, 6\text{HO}$), environ.....	1,8
Acide oxalique ($\text{C}^4\text{H}_2\text{O}^6, 4\text{HO}$), environ.....	1,3

N° 22. — Sur les tensions maxima de vapeur de l'acétate de soude; par M. M. LESCEUR.

I. — On peut constituer avec l'acétate de soude et l'eau, des systèmes de différents ordres.

Une série I se prépare à la température ordinaire avec le sel cristallisé $\text{C}^4\text{H}^3\text{NaO}^4, 6\text{HO}$.

Une série II s'obtient à froid en employant le sel déshydraté et fondu.

Une série III s'obtient en chauffant jusqu'à complète dissolution les systèmes précédents et refroidissant. Les séries II et III doivent être soustraites à l'action des poussières de l'air (1).

(1) Une autre série distincte s'obtiendrait sans doute avec l'hydrate de M. Gernez $\text{C}^4\text{H}^2\text{NaO}^4, 3\text{HO}$.

Les tensions maxima sont les suivantes à $+ 20^{\circ}$:

		Systèmes		
		solides ou partiellement		
		solides. I.	liquides. II.	liquides. III.
		mm	mm	mm
$C^4H^3NaO^4 +$	0,32 HO	4,4	6,1	"
	5,36 HO	4,4	6,1	"
	6,23 HO	12,3	6,7	"
		Systèmes partiellement liquides.		
	7,51 HO	12,4	"	5,7
		Systèmes entièrement liquides.		
	8,77 HO	"	7,3	
	10,11 HO	"	8,7	
	13,87 HO	"	10,9	
	16,43 HO	"	11,9	
	18,5 HO	12,4	"	
		Systèmes entièrement liquides.		
	21 HO		13,2	
	36 HO		14,9	
	81,5 HO		16,4	
	157 HO		16,8	

On voit, entre certaines limites, l'existence d'au moins trois ordres de systèmes isomériques.

Quand l'eau est en quantité suffisante pour donner une solution parfaite, les trois séries se confondent en une seule. *La différenciation a donc lieu au moment du changement d'état physique.*

II. — La série III ne comprend que des systèmes entièrement liquides. Elle présente une tension qui décroît d'une façon régulière et à peu près proportionnellement à la quantité d'acétate anhydre ajoutée, comme le montre le tableau suivant.

Poids d'acétate anhydre pour 100 parties d'eau.	Diminution de la tension à $+ 20^{\circ}$	
	mesurée.	calculée.
5,7.....	0,6	0,55
10,9.....	1,0	1,0
21,7.....	2,5	2,5
42,3.....	4,2	4,1

Point d'acétate anhydre pour 100 parties d'eau.	Diminution de la tension à + 20°	
	mesurée.	calculée.
55,44.....	5,5	5,3
66,65.....	6,5	6,3
90,16.....	8,7	8,7
103,9.....	10,1	10,0
121,63.....	11,7	11,7 (1)

La diminution de la tension maximum étant, suivant Wüllner, proportionnelle au poids du composé existant réellement dans le système, on voit que les dissolutions d'acétate de soude contiendraient presque exclusivement le sel à l'état anhydre. Cette constitution s'étendrait à l'état de sursaturation, qui se montre ici la continuation exacte de l'état de solution proprement dit.

III. — La série I, pendant la période correspondant à la saturation de la solution, offre une tension maximum constante, 12^{mm},4 environ. Au voisinage de $C^4H^3NaO^4,6HO$, celle-ci diminue brusquement et prend la valeur 4^{mm},4 qu'elle conserve jusqu'à déshydratation totale.

L'hydrate $C^4H^3NaO^4,6HO$ se trouve nettement indiqué. Il contient, comme on voit, toute son eau en un seul bloc et se déshydrate sans fournir de composés intermédiaires. Il présente les tensions maxima suivantes :

Températures.	Tensions en millimètres de mercure.
15°.....	2,4 environ
20°.....	4,4
30°.....	10,5
40°.....	20,6
50°.....	35,3

à 58°, le sel fond.

La force élastique moyenne de la vapeur d'eau atmosphérique étant, aux températures ordinaires, supérieure à la tension de dissociation de l'hydrate $C^4H^3NaO^4,6HO$ et inférieure à la tension maximum de sa dissolution saturée, ce sel n'est ni efflorescent ni déliquescent.

IV. — La série II offre des tensions à peu près constantes, 6^{mm},1 à 6^{mm},7. Cette tension correspond à la dissolution saturée d'acétate de soude anhydre; comme elle est inférieure à la force élastique

(1) Le calcul a été fait en supposant que l'addition de 1 gramme d'acétate anhydre à 100 grammes d'eau distillée produise, dans la tension maximum, un abaissement de 0^{mm},0062.

moyenne de la vapeur d'eau contenue dans l'air, l'acétate de soude anhydre sera déliquescent.

V. — Ces faits renferment l'explication des particularités observées en 1860 par M. Reischauer (1), touchant l'hydratation de l'acétate de soude. Le sel hydraté s'effleurit dans l'air sec et devient anhydre ; exposé ensuite à l'air, il n'est point déliquescent, mais reprend seulement les 6 équivalents d'eau qu'il a perdus. L'acétate fondu, au contraire, attire jusqu'à 14 équivalents d'eau et se transforme en un liquide. Ce dernier forme une sursaturation qui, au contact d'un germe convenable, laisse cristalliser l'acétate à 6 équivalents et perd ensuite à l'air libre l'excédent d'eau.

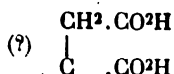
M. Berthelot (2) a montré, en se servant de la méthode calorimétrique, qu'il n'y a isomérisie ni entre les sels solides ni entre les dissolutions étendues des divers acétates de soude ; mais que les anomalies signalées par M. Reischauer étaient sous la dépendance des propriétés des solutions sursaturées ; conclusion en tous points conforme aux résultats obtenus ici par une méthode différente.

N° 23. — Note sur les chaleurs de neutralisation des acides malique, citrique et de leurs dérivés pyrogénés. Remarques sur les nombres obtenus ; par MM. M. GAL et E. WERNER.

Les résultats fournis par l'expérience ont été les suivants :

1° Dérivés de l'acide malique ayant pour formule $C^4H^4O^4 = 116^s$.

(a) Acide malique $C^4H^4O^4 = 116^s$:



Chaleur de neutralisation :

$$\begin{array}{rcl} C^4H^4O^4(32^{lit}) + 1^{re} \frac{Na^2O}{2} (4^{lit}) & \dots\dots\dots & + 13,295 \text{ (vers } 20^\circ) \\ + 2^e \frac{Na^2O}{2} & \dots\dots\dots & + 13,325 \\ & & \hline & & S + 26,620 \end{array}$$

$$C^4H^4O^4 + \frac{Na^2O}{2} \dots\dots\dots + 26,648 \text{ (vers } 20^\circ)$$

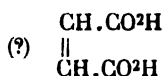
Chaleur de dissolution :

$$\text{directement } C^4H^4O^4 + 860H^2O \dots\dots\dots - 4,438 \text{ (vers } 20^\circ)$$

(1) REISCHAUER. Sur la déliquescence de l'acétate de soude anhydre et sur ses solutions sursaturées. (*Annales de Chimie et de Pharmacie*, t. 115, p. 116.)

(2) M. BERTHELOT. Sur quelques valeurs et problèmes calorimétriques. (*Comptes rendus*, t. 77, p. 973.)

(b) *Acide fumarique* $C^4H^4O^4 = 116^{gr}$:



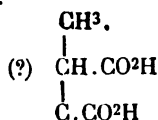
$$\begin{array}{rcl} C^4H^4O^4 (32^{lit}) + 1^{re} \frac{Na^2O}{2} (4^{lit}) & \dots\dots\dots & + 13,226 \text{ (vers } 19^{\circ}) \\ + 2^{\circ} \frac{Na^2O}{2} & \dots\dots\dots & + 13,373 \\ & & \hline & & S + 26,599 \end{array}$$

Chaleur de dissolution :

Indirectement..... — 5,901^{cal}

2° Dérivés de l'acide citrique. Formule générale : $C^5H^6O^4 = 130^{gr}$.

(a) *Acide citraconique* :

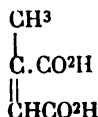


$$\begin{array}{rcl} C^5H^6O^4 (16^{lit}) + 1^{re} \frac{Na^2O}{2} (2^{lit}) & \dots\dots\dots & + 13,765 \text{ (vers } 20^{\circ}) \\ + 2^{\circ} \frac{Na^2O}{2} & \dots\dots\dots & + 13,258 \\ & & \hline & & S. + 27,023 \end{array}$$

Chaleur de dissolution :

$$\begin{array}{rcl} C^5H^6O^4 + 2 \frac{Na^2O}{2} & \dots\dots\dots & + 27,082 \text{ (vers } 20^{\circ}) \\ C^5H^6O^4 + 700 H^2O & \dots\dots\dots & - 2,793 \text{ (vers } 19^{\circ}) \end{array}$$

(b) *Acide mésaconique* :



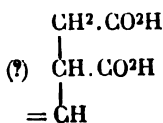
$$\begin{array}{rcl} C^5H^6O^4 (32^{lit}) + 1^{re} \frac{Na^2O}{2} (4^{lit}) & \dots\dots\dots & + 13,655 \text{ (vers } 19^{\circ}) \\ + 2^{\circ} \frac{Na^2O}{2} & \dots\dots\dots & + 13,612 \\ & & \hline & & S + 27,267 \end{array}$$

$$C^5H^6O^4 + 2 \frac{Na^2O}{2} \dots\dots\dots + 27,334 \text{ (vers } 19^{\circ})$$

Chaleur de dissolution :

$$C^5H^6O^4 - 3^{gr} + (500^{cc}) H^2O \dots\dots\dots - 5,493 \text{ (vers } 19^{\circ})$$

(c) *Acide itaconique* :



Neutralisation :

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}^5\text{H}^6\text{O}^4 (16^{\text{lit}}) + 1^{\text{re}} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} (2^{\text{lit}}) & \dots\dots\dots & + 12,800 \text{ (vers } 20^{\circ}) \\
 & & 2^{\circ} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} \dots\dots\dots + 12,895 \text{ (vers } 20^{\circ}) \\
 & & \hline
 & & \text{S.} + 25,695
 \end{array}$$

$$\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^4 + 2 \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} \dots\dots\dots + 25,725 \text{ (vers } 20^{\circ})$$

Dissolution :

$$\text{Directement } \text{C}^5\text{H}^6\text{O}^4 + 700 \text{ H}^2\text{O} \dots\dots\dots + 5,923 \text{ (vers } 20^{\circ})$$

En tenant compte des nombres déjà obtenus par MM. Berthelot et Louguinine pour l'acide citrique et par nous-mêmes par l'acide malique, on pourra dresser le tableau suivant :

Acide malique $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^5$:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}^2\text{H}^3(\text{OH}) < \begin{array}{l} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array} & \begin{array}{r} \text{cal} \\ 12,7 \\ 12,1 \\ \hline 24,8 \end{array} & = 12,4 \times 2
 \end{array}$$

Dérivés pyrogénés $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4 = \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^5 - \text{H}^2\text{O}$.*Acide maléique* :

$$\begin{array}{rcl}
 \begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H} \\ (?) \quad | \\ = \text{C} - \text{CO}^2\text{H} \end{array} & \begin{array}{r} \text{cal} \\ 13,295 \\ 13,325 \\ \hline 26,620 \end{array} & = 13,310 \times 2
 \end{array}$$

Acide fumarique :

$$\begin{array}{rcl}
 \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CO}^2\text{H} \\ (?) \quad || \\ \text{CH} - \text{CO}^2\text{H} \end{array} & \begin{array}{r} \text{cal} \\ 13,226 \\ 13,373 \\ \hline 26,599 \end{array} & = 13,299 \times 2
 \end{array}$$

Acide citrique $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^7$:

$$\begin{array}{rcl}
 \begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H} \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) - \text{CO}^2\text{H} \\ | \\ \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H} \end{array} & \begin{array}{r} \text{cal} \\ 12,6 \\ 12,8 \\ 13,2 \\ \hline 38,6 \end{array} & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{(MM. Berthelot} \\ \text{et Louguinine.)} \end{array} \\
 & & = 12,8 \times 3
 \end{array}$$

Dérivés pyrogénés $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^4 = \text{C}^6\text{H}^8\text{O}^7 - \text{CO}^2\text{H}^2\text{O}$.*Acide citraconique* :

$$\begin{array}{rcl}
 \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ (?) \text{CH} - \text{CO}^2\text{H} \\ | \\ = \text{C} - \text{CO}^2\text{H} \end{array} & \begin{array}{r} \text{cal} \\ 13,765 \\ 13,258 \\ \hline 27,023 \end{array} & = 13,511 \times 2
 \end{array}$$

Acide mésaconique :



Acide itaconique :



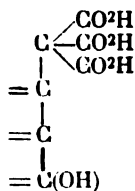
Il résulte de ces nombres que la chaleur totale de neutralisation des acides pyrogénés (l'acide itaconique excepté) est supérieure à celle des acides générateurs de 2 calories environ. Nous voyons donc ici une relation analogue à celle déjà observée (1) entre les acides monobasiques et les acides-alcools correspondants. Du reste les acides pyrogénés dérivant de l'acide malique par l'élimination de H^2O et de l'acide citrique par l'élimination de $\text{H}^2\text{O} + \text{CO}^2$ ne contiennent plus le groupe OH.

N° 24. — Chaleur de neutralisation des acides méconique et mellique; par MM. H. GAL et E. WERNER.

Les acides polybasiques que nous avons eu l'occasion d'examiner dans nos précédentes recherches, nous ont donné, pour la chaleur de neutralisation de chacune de leur basicité, un nombre se rapprochant de 13,5 ou de 12,5, suivant qu'ils étaient ou non hydroxylés. Dans ces corps, les groupements acides se trouvaient fixés sur des carbones différents; nous avons voulu rechercher les résultats que nous fourniraient des acides polybasiques dans lesquels les groupes CO^2H sont attachés au même atome de carbone d'après les théories admises.

Voici les résultats fournis par l'acide méconique et par l'acide mellique.

Acide méconique $\text{C}^7\text{H}^4\text{O}^7(200^{\text{gr}})$:



(1) H. GAL et E. WERNER, *Comptes rendus*, séance du 2 novembre 1886.

Chaleur de neutralisation :

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}^7\text{H}^4\text{O}^7, 3\text{H}^2\text{O}(32^{\text{lit}}) + 1^{\text{er}} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} (4^{\text{lit}}) & \dots\dots\dots & + 14,074 \text{ cal} \quad \left. \begin{array}{l} \text{(vers } 22^{\circ}) \\ \\ \end{array} \right\} \\
 + 2^{\circ} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} & \dots\dots\dots & + 13,611 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 36,054 \\
 + 3^{\circ} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} & \dots\dots\dots & + 8,369 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \\
 + 4^{\circ} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} & \dots\dots\dots & + 1,328 \\
 & & \hline
 \text{S.} & + & 97,382
 \end{array}$$

Acide mellique $\text{C}^6(\text{CO}^2\text{H})^6 = 342^{\text{gr}}$:

Chaleur de neutralisation :

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}^6(\text{CO}^2\text{H})^6(16^{\text{lit}}) + 1^{\text{er}} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} & \dots\dots\dots & + 15,040 \text{ cal} \quad \left. \begin{array}{l} \text{(vers } 20^{\circ}) \\ \\ \end{array} \right\} \\
 + 2^{\circ} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} & \dots\dots\dots & + 15,516 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 45,850 \\
 + 3^{\circ} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} & \dots\dots\dots & + 15,294 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \\
 + 4^{\circ} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} & \dots\dots\dots & + 13,713 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \\
 + 5^{\circ} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} & \dots\dots\dots & + 12,793 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 38,384 \\
 + 6^{\circ} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} & \dots\dots\dots & + 11,678 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \\
 & & \hline
 & & + 84,034
 \end{array}$$

Ces nombres donnent lieu à des remarques importantes :

1° Les nombres fournis par l'acide méconique sont plus faibles que les correspondants de l'acide mellique.

On pouvait prévoir ce résultat, le premier de ces corps étant un acide-alcool.

2° La chaleur dégagée dans la neutralisation diminue à mesure que celle-ci s'avance. — En premier lieu on observe des nombres correspondants aux acides les plus énergiques, puis aux acides-alcools et enfin aux acides faibles.

3° Les chiffres obtenus pour l'acide mellique permettent de prévoir des faits bien connus :

a) Le mellate neutre de soude étant évaporé avec un excès d'acide chlorhydrique, perd une partie de base et donne un sel acide;

b) Ce même sel se produit lorsque l'on chauffe un chlorure alcalin avec l'acide mellique.

4° Ces nombres portent naturellement la pensée sur les acides minéraux polybasiques dans lesquels les différents hydroxyles sont

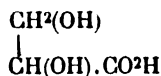
fixés sur le même radical et qui donnent des résultats thermiques semblables : tels sont les acides sulfurique, chromique, phosphorique, etc.

5° Les nombres obtenus avec l'acide mellique donnent à réfléchir; on aurait pu croire en effet, à cause de la symétrie admise pour la position des 6 groupes CO^2H dans l'acide mellique, que le remplacement de chaque atome d'hydrogène devait donner le même dégagement de chaleur.

N° 25. — Chaleur de neutralisation des acides glycérique et camphorique; par MM. H. GAL et E. WERNER.

Ces acides nous ont fourni les résultats suivants :

Acide glycérique $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^4(106^{\text{gr}})$:

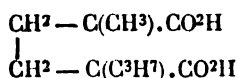


Chaleur de neutralisation :

$$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^4(16^{\text{u}}) + \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} (2^{\text{li}}) \dots\dots\dots + 11,334 \text{ (vers } 21^{\circ})$$

$$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^4 + 2 \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} \text{ ou } 3 \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} \dots\dots\dots + 12,127 \text{ (vers } 21^{\circ})$$

Acide camphorique $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4(200^{\text{gr}})$:



Chaleur de neutralisation :

$$\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4(40^{\text{u}}) + 1^{\circ} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} (5^{\text{li}}) \dots\dots\dots + 13,828 \text{ (vers } 10^{\circ})$$

$$+ 2^{\circ} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} \dots\dots\dots + 13,253$$

$$+ 3^{\circ} \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} \dots\dots\dots + 0,$$

$$\text{S.} + 27,081$$

Ces nombres confirment entièrement la remarque que nous avons faite dans une précédente communication. La chaleur totale de neutralisation des acides-alcools est notablement inférieure à celle des acides non hydroxylés.

N° 26. — Aldoxime caprylique et acétoxime méthylhexyllique (1) ; par M. A. BÉNAL.

Dans une communication précédente, j'ai montré que l'aldéhyde caprylique était réellement différente de la méthylhexylacétone,

(1) Travail fait au laboratoire de M. Friedel.

J'ai cherché si, en appliquant à ces deux corps la réaction trouvée par V. Meyer (1), je n'arriverai pas à obtenir des produits distincts. On sait que lorsqu'on fait réagir l'hydroxylamine sur les aldéhydes ou les acétones, il s'élimine une molécule d'eau et qu'on obtient des corps azotés isomères des composés nitrosés.

J'ai obtenu dans ces conditions deux corps d'aspect semblable, mais qui présentent une différence dans leur point d'ébullition : l'aldoxime bout en effet à 121-123°, l'acétoxime à 116-117°.

Le procédé que j'ai suivi est une légère modification de celui de Meyer, modification nécessitée du reste par l'insolubilité dans l'eau des deux corps sur lesquels j'ai opéré.

J'ai dissous 5 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine dans la plus petite quantité d'eau possible, et j'ai introduit la solution dans un ballon; j'ai dissous d'autre part 5 grammes d'aldéhyde caprylique dans 60 centimètres cubes d'alcool à 90° et j'ai réuni à la solution d'hydroxylamine, puis j'ai ajouté 5 grammes de bicarbonate de soude (2).

Il se produit immédiatement un dégagement d'acide carbonique. On adapte au ballon un réfrigérant à reflux et l'on chauffe à l'ébullition pendant 12 heures.

On distille alors pour séparer l'alcool qui entraîne un peu d'aldoxime et on arrête l'opération lorsqu'il se produit de violents soubresauts. Il reste dans le ballon de l'eau surnagée d'une couche huileuse légèrement jaunâtre. On décante et l'on sèche sur le chlorure de calcium. Le produit est ensuite distillé, il passe entre 116 et 124°. Le point d'arrêt est 121-123°.

Ce corps est l'aldoxime caprylique, comme le montre le dosage d'azote,

	Calculé pour $C^8H^{17}AzO$.	Trouvé.
Az.....	9.81 %	10.4 %

L'acétoxime méthylhexylique a été préparée de la même façon, l'analyse de l'azote donne :

	I.	II.	Calculé pour $C^8H^{17}AzO$.
Az.....	9.88 %	10.09 %	9.81 %

Elle passe de 115 à 120° point d'arrêt 116-117°.

(1) *Berichte*, t. 15, p. 1526.

(2) La quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine est plus grande que celle exigée par la théorie; de même le poids de bicarbonate de soude n'est point suffisant pour décomposer complètement le chlorhydrate d'hydroxylamine. J'ai trouvé dans une de mes expériences où j'avais employé la quantité théorique de chacun des sels un moins bon rendement; en outre, il s'était formé de l'ammoniaque.

Ces deux corps se présentent sous le même aspect. Ce sont des liquides de consistance oléagineuse, tachant le papier. Leur odeur est aromatique avec quelque chose de fétide; elle est très tenace. Soumis à l'action du froid obtenu au moyen de la glace et du sel pendant un temps d'environ une heure, ils ne sont pas solidifiés. Ils sont plus légers que l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther.

Société chimique russe. Correspondance de M. A. THILLOT.

SÉANCE DU 3-15 AVRIL 1886.

Présidence de M. D. MENDÉLÉEFF.

M. E. ANDRÉEFF présente quelques remarques sur l'enseignement de la chimie dans les écoles techniques. Il annonce que la section chimique de la Société technique projette la fondation d'un laboratoire.

M. P. LATCHINOFF décrit les acides choléïdanique $C^{25}H^{38}O^{11}$ et pseudocholéïdanique $C^{25}H^{36}O^{10} + 1/4 H^2O$, obtenus en oxydant l'acide cholanique par l'acide azotique. Ont été préparés et soumis à l'analyse les sels de baryum et d'argent et les éthers éthyliques de ces deux acides.

L'auteur communique en outre des données nouvelles sur la solubilité de l'acide cholanique dans l'eau, l'alcool et l'éther, et sur les propriétés optiques de cet acide : $[\alpha]_D = +56^{\circ}40'$.

MM. V. MIKHAILOFF et G. CHLOPINE font une communication préliminaire sur l'état gélatineux des substances protéiques. Par l'action des alcalis (ammoniaque, potasse caustique) et des acides (acétique, orthophosphorique) dans des conditions déterminées, les auteurs ont obtenu les substances protéiques — les albumines, les globulines, les acidalbumines, les albuminates alcalins, la caséine — à l'état gélatineux, analogue aux gélatines des substances collagènes. Etant chauffées, ces gélatines passent en dissolution et redeviennent gélatineuses après refroidissement des dissolutions. Vis-à-vis des réactifs, elles se comportent comme les substances albuminoïdes dont elles dérivent. Les peptones pures ne peuvent pas être transformées en gélatines. Les gélatines des substances albuminoïdes sont très difficilement attaquées par la pepsine, tandis que la trypsine les dissout rapidement. Ces gélatines, que l'on peut considérer comme produits de condensation des substances albuminoïdes, sont lévogyres et ont un pouvoir rotatoire plus faible que les substances albuminoïdes primitives; les gélatines des acidalbumines et des albuminates alcalins sont dextro-

gyres; à l'état solide, les gélatines n'agissent pas sur la lumière polarisée.

M. J.-R. TARKHANOFF (*Arch. f. d. ges. Physiol.*, t. 33, p. 303) a trouvé qu'à l'état naturel l'albumine de l'œuf de poule est douée d'un pouvoir rotatoire plus faible que l'albumine filtrée et ne renfermant plus de flocons et de filaments gélatineux. Ces parties gélatineuses du blanc d'œuf sont en outre difficilement digestibles par la pepsine. L'albumine serait donc composée, en dehors des globulines (comme cela a été affirmé entre autres par MM. Béchamp et Gautier), de deux substances différentes, dont l'une gélatineuse.

M. SETCHÉNOFF avait remarqué qu'en chauffant l'albumine d'œuf dans le vide on obtient des flocons gélatineux, difficilement attaqués par la pepsine; d'après les auteurs, ce serait là également de l'albumine à l'état gélatineux, dont la formation est déterminée d'un côté par l'évaporation de l'eau et la température élevée, de l'autre par l'élimination d'acide carbonique, et par conséquent l'alcalinité accrue de l'albumine.

M. N. SOCOLOFF a étudié l'action des alcalis faibles sur le nitroéthane. Par ses expériences, l'auteur croit avoir prouvé : 1° que le groupe AzO^2 du nitroéthane n'est semblable ni au groupe AzOO des éthers de l'acide azoteux, ni au groupe AzO^2 des éthers azotiques; 2° le nitroéthane ne serait non plus un dérivé de l'hydroxylamine. La substance huileuse qui se forme par l'action des alcalis sur le nitroéthane, ayant la composition $\text{C}^2\text{H}^2\text{AzO}$, pourrait être une hydroxylamine trisubstituée $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^2)^3\text{O}$; mais cette substance peut être distillée sans décomposition, elle est indifférente vis-à-vis des alcalis, et n'a par conséquent rien de commun avec les hydroxylamines substituées. La formation d'hydroxylamine par l'action de l'acide chlorhydrique sur le nitroéthane est due, selon l'auteur, non pas à ce que ce corps présente la constitution $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{AzH}.\text{HO}$, mais plutôt à la présence du radical de l'acide azoteux, facilement réductible en hydroxylamine. L'auteur poursuit ses recherches sur le produit huileux.

M. D. PAVLOFF donne lecture de deux travaux de M. P. MÉLKOFF :

a) *Sur les dérivés de l'acide tiglique.* — L'auteur a traité cet acide (préparé par saponification de l'essence de camomille romaine, ou bien en partant de l'acide α -méthyl- β -oxybutyrique), par l'acide hypochloreux. On obtient un mélange de deux acides chloroxyvalérianiques, qui se distinguent par les propriétés de leurs sels de zinc, l'un cristallin et difficilement soluble dans l'eau (acide

fondant à 75°), l'autre amorphe (point de fusion de l'acide 111°,5). Traités par une solution alcoolique de potasse, ces acides donnent

l'acide $\alpha\beta$ -diméthylglycidique (fusible à 62°) $\text{CH}^3 \cdot \overset{\text{O}}{\text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}^3)\text{COOH}}$; par l'action de l'acide chlorhydrique concentré ce dernier est transformé en acide α -méthyl- β -chloro- α -oxybutyrique, identique avec l'acide chloroxyvalérianique fondant à 75°; l'isomère formé simultanément avec celui-ci serait donc l'acide α -méthyl- α -chloro- β -oxybutyrique. Chauffé avec l'eau à 99°, l'acide $\alpha\beta$ -diméthylglycidique donne l'acide $\alpha\beta$ -diméthylglycérique (fusible à 107°).

b) *Sur la structure des acides chloroxybutyrique et bichlorobutyrique.* — Lorsque l'acide chloroxybutyrique, obtenu par addition des éléments de l'acide hypochloreux à l'acide crotonique, est chauffé en présence d'acide sulfurique, il donne l'acide α -monochlorocrotonique. Celui-ci est réduit par le zinc et l'acide sulfurique en acide crotonique normal. La structure de l'acide chloroxybutyrique obtenu par l'auteur est exprimée par la formule $\text{CH}^3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOH}$; c'est l'acide α -chlor- β -oxybutyrique. Chauffé avec l'acide chlorhydrique, l'acide chloroxybutyrique se transforme en acide $\alpha\beta$ -bichlorobutyrique, fusible à 69°; traité par la potasse caustique en dissolution alcoolique, ce dernier acide donne l'acide α -monochlorocrotonique, fusible à 97-98°, qui, de son côté, se transforme, sous l'influence de l'acide chlorhydrique à la température de 100°, en acide $\alpha\beta$ -bichlorobutyrique.

M. D. PAVLOFF décrit, au nom de M. SIVOLOBOFF, une méthode pour déterminer le point d'ébullition de petites quantités de liquides.

La quatrième livraison du journal renferme en outre le mémoire de M. P. ORLOFF sur une glycérine hexylique. Cette glycérine a été préparée par deux méthodes différentes: en additionnant deux atomes de brome au diméthylallylcarbinol et en décomposant la dibromhydrine par l'eau de baryte, ou bien en traitant cet alcool par l'acide hypochloreux et en décomposant la monochlorhydrine par les alcalis caustiques. La glycérine hexylique bout à 164°,5-165°,5 sous la pression de 17-18 millimètres, à 190-192° sous la pression de 48-50 millimètres; c'est un liquide sirupeux, soluble dans l'eau et l'alcool et insoluble dans l'éther. La constitution de cette glycérine répond à la formule $\text{CH}^3(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}^3)^2$.

Traité par l'acide iodhydrique fumant, la glycérine forme un iodure, se volatilisant à 140-150°, probablement l'iodure d'hexyle tertiaire. Par l'action de la potasse caustique alcoolique sur l'iodure,

on obtient un carbure et un alcool. Le carbure bout vers 64-67° et paraît être identique avec le diméthyléthyléthylène.

SÉANCE DU 1-13 MAI 1886.

Présidence de M. P. ALÉTIÉFF.

M. D. PAVLOFF communique, d'après une lettre de M. C. WINKLER, quelques détails sur le germanium, nouvel élément récemment découvert par ce savant.

Il annonce ensuite, au nom de M. V. SOROKINE, qu'en chauffant l'isosaccharine avec l'aniline, on obtient le composé $C^{12}H^{17}AzO^5$ sous forme d'aiguilles cristallines, fusibles à 165°. L'acide chlorhydrique et l'eau de chaux le décomposent en aniline et isosaccharine. L'auteur poursuit l'étude de cette nouvelle substance, ainsi que de l'action de l'aniline sur la metasaccharine et la γ -valérolactone.

Le même chimiste communique, au nom de M. E. WERNER, les recherches thermochimiques de ce savant sur la substitution de l'hydrogène par le brome dans la série aromatique.

M. D. LWOFF expose les recherches de M. GADZIATZKY sur l'isoprène du caoutchouc. Cet auteur a trouvé que l'alcool $C^5H^{10}O$ dérivé du monochlorhydrate d'isoprène a le point d'ébullition constant 98°-99°, tandis que, d'après M. G. BOUCHARDAT, le point d'ébullition se trouverait à 120°-130°. L'alcool possède une odeur de camphre, semblable à l'odeur de l'alcool amylique tertiaire. Le dibromure $C^5H^{10}Br^2O$ et l'éther acétique (p. d'éb. 120-121°) de cet alcool ont été préparés. A la température ordinaire, l'acide sulfurique dilué dissout l'alcool isoprénique; à 100°, la dissolution devient trouble, et l'on observe la formation d'un hydrocarbure volatil, et celle d'un produit de condensation de ce dernier, bouillant vers 180°. Si l'expérience venait à confirmer la nature tertiaire de l'alcool (les données d'éthérification favorisent cette hypothèse), la constitution du composé serait $(CH^3)^2(C^2H^3)C(HO)$.

M. A. FAVORSKY annonce que, d'après ses expériences, le méthyléthylacétylène, obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur le propylacétylène et le diméthylallylène dérivé du triméthyléthylène, entrent en réaction avec le sodium, lorsqu'on les chauffe à 100° dans des tubes scellés. Les produits de ces réactions, décomposés par l'eau, donnent des acétylènes monosubstitués qui se combinent avec les dissolutions alcooliques de chlorure de cuivre et de nitrate d'argent; chauffés avec le bichlorure de mercure, ces dérivés se transforment en acétones. Ces recherches vont être poursuivies.

M. P. LATCHINOFF fait une communication sur les acides isocho-
lanique et isobilianique obtenus par l'oxydation des acides choléi-
nique et cholique. Le premier de ces acides est fusible à 247° , le
second à 235° . Ils contiennent $1/4$ de molécule d'eau de moins que
leurs isomères, les acides cholanique et bilianique.

M. S. KOLOTOFF a obtenu le nitroéthane en faisant agir l'azotite
de sodium sur le monochloropropionate de potassium. D'après Kolbe,
qui a obtenu le nitrométhane par une réaction analogue, il se for-
merait d'abord de l'acide nitropropionique; dans la formation du
nitroéthane, cet acide secondaire se transforme, par conséquent,
en un nitrocarbure primaire. L'auteur fait remarquer que ce fait
est en contradiction avec la théorie qui considère le nitroéthane
comme dérivé de l'hydroxylamine (acide acétohydroxamique). Il est
impossible d'admettre une transformation de $\text{CH}^3\text{CH}(\text{AzO}^3)\text{HCO}^2$
en $(\text{CH}^3\text{CO})\text{AzH}^3\text{O}$. L'auteur se propose d'étudier le mécanisme
de ces réactions.

M. J. SCHREDER communique, au nom de M. J. ROSENBLATT, une
méthode de détermination qualitative et quantitative de l'acide bo-
rique à l'aide de l'alcool méthylique.

M. A. PÆHL communique le résultat des analyses de quelques
vins de Crimée.

M. N. MENCHOUTKINE fait une communication sur les constantes
de vitesse des alcools primaires dans la formation des éthers com-
posés.

M. N. MENCHOUTKINE lit un mémoire de M. RASSINE sur les bro-
mophtalides isomériques.

Sont communiqués les travaux suivants du laboratoire chimique
de l'université de Kazan :

Analyse des eaux mères et de l'eau d'un lac situé dans le voisi-
nage des sources minérales de Stolypine, par M. P. BOULITCH;

Sur les acides oxystéariques de différentes origines, par MM. A.
et C. SAYTZEFF.

En 1836, M. FREMY, ayant étudié l'action de l'acide sulfurique
concentré sur l'acide oléique, a constaté la formation, dans cette
réaction, d'un acide, auquel il a donné le nom d'acide hydromarga-
ritique. En examinant les données de M. Fremy, il ressort avec
évidence que cet auteur a parfaitement déterminé la nature de ce
corps qui, d'après la nomenclature moderne, porte le nom d'acide
oxystéarique, et que l'action de l'acide sulfurique sur l'acide
oléique consiste en une hydratation, analogue à celle de l'éthylène
dans sa transformation en alcool éthylique. Les recherches ulté-
rieures sur cette réaction n'ont rien produit de nouveau; au

contraire, en s'éloignant des données positives de M. FREMY, les auteurs sont souvent arrivés à des conséquences non seulement erronées, mais parfois impossibles théoriquement. Le travail de M. SABANÉEFF (séance de décembre 1885) a établi le vrai sens de la réaction en question; néanmoins les auteurs qui, de leur côté, ont obtenu des résultats en somme analogues, quoique sous quelques rapports en désaccord avec les données de M. Sabanéeff, se sont décidés à les soumettre à la Société.

Les produits de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oléique furent immédiatement traités par l'eau; la masse graisseuse surnageante, qui contient l'acide oxystéarique et ses anhydrides, fut chauffée avec la potasse alcoolique, afin d'augmenter le rendement de l'acide; après saponification des anhydrides, le produit fut décomposé par l'acide sulfurique, et l'acide oxystéarique purifié par des cristallisations répétées dans l'éther et l'alcool. L'acide fond à 83-85° et se solidifie à 68-65°. Traité par l'acide iodhydrique, l'acide oxystéarique est transformé en acide iodostéarique; celui-ci est réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique en acide stéarique ordinaire. Chauffé en tubes scellés avec l'acide chlorhydrique fumant ou l'acide sulfurique dilué, l'acide oxystéarique donne un anhydride complet de la formule $C^{36}H^{68}O^4$. A une température d'au moins 150°, l'anhydride est décomposé par la potasse caustique, en dissolution alcoolique, avec formation d'acide oxystéarique. Traité par l'acide sulfurique concentré, l'acide oxystéarique est transformé en d'autres anhydrides, différents selon la température de la réaction: l'un formé à la température ordinaire, l'autre à la température du bain-marie; ces corps, qui ressemblent beaucoup à l'acide métolérique de M. Fremy, feront l'objet d'une étude spéciale.

Un acide oxystéarique, identique avec l'acide décrit ci-dessus, est formé par le procédé suivant: l'acide oléique est traité par le tri-iodure de phosphore et l'acide iodostéarique obtenu de cette manière est converti en acide oxystéarique par l'action de l'oxyde d'argent humide.

En faisant agir sur l'acide iodostéarique une dissolution alcoolique de potasse caustique, on obtient, après décomposition du produit par l'acide sulfurique, un acide cristallin, solide à la température ordinaire, fusible à 40-45°. Cet acide est isomérique avec l'acide oléique ordinaire; il fixe 2 atomes de brome ou d'iode. Oxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline, il donne l'acide dioxystéarique fusible à 78°. Les auteurs proposent de désigner cet acide sous le nom d'acide oléique solide.

M. A. WOLKOFF a poursuivi ses recherches relatives à l'action

de la température élevée sur les alcools monatomiques primaires (séance de mai 1885). A l'état absolument pur, ces alcools ne sont pas décomposés même à 200-300°. La présence de quantités minimales d'iodure de méthyle détermine la décomposition des alcools. Les alcools secondaires et tertiaires se dédoublent en C^*H^{2m} et H^2O , les alcools primaires en eau et éthers simples.

M. G. ALIBÉGOFF fait une communication sur les composés de l'uranium avec l'oxygène et le soufre, et sur les méthodes de séparation et de dosage de cet élément, en présence de métaux alcalins et alcalino-terreux.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Recherches sur la réfraction moléculaire des liquides organiques à grand pouvoir dispersif; J.-W. BRÜHL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2746). — L'auteur se propose d'étudier l'influence qu'exerce la constitution moléculaire des corps organiques, et spécialement les liaisons multiples dans les séries non saturées, sur la réfraction moléculaire. Il fait d'abord remarquer que les dispersions étant généralement assez fortes dans ces séries, si l'on compare les indices avec ceux de corps peu dispersifs, on trouve des rapports variables avec la radiation considérée. Il y a lieu de prendre les indices relatifs à des rayons peu réfrangibles. Prenons la formule de Cauchy sur la dispersion, donnant les indices n en fonction des longueurs d'onde λ .

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

Pour $\lambda = \infty$, on a la valeur limite $n = A$.

L'auteur a d'abord cherché à évaluer les réfractions moléculaires en substituant à l'indice n , sa valeur limite A , dans l'expression $\frac{n-1}{d} P$, P étant le poids moléculaire et d la densité; pour cela, il détermine A en prenant soit deux termes, soit trois de la formule de Cauchy. Il compare les réfractions moléculaires observées avec celles qu'on calcule, en admettant que chaque liaison

double introduit un terme correctif 2,3; la comparaison effectuée pour les corps suivants : *styrol*, *alcool cinnamique*, *aldéhyde cinnamique*, *cinnamate d'éthyle*, *méthyldiphénylamine*, montre qu'entre l'observation et le calcul il y a des différences non négligeables (allant jusqu'à +8).

Il y a donc lieu de chercher pour la réfraction moléculaire d'autres expressions que $\frac{n-1}{d} P$ ou $\frac{A-1}{d} P$.

On sait que Newton, puis Laplace, ont appelé l'attention sur la signification théorique de l'expression $\frac{n^2-1}{d}$; cette expression, pour une même substance, devait être indépendante de la température, de la pression, de l'état physique. Depuis, Gladstone et Dale, puis d'autres savants, ont vérifié que l'expression empirique $\frac{n-1}{d}$ vérifiait mieux cette loi. Depuis quelques années, MM. H.-A. Lorentz, L. Lorenz, K. Prytz et L. Bleekrode, ont démontré expérimentalement la constance spécifique de l'expression $\frac{n^2-1}{n^2+2} d$, et M. Fr. Exner (*Monatsh. d. Ch.*, t. 6, p. 249), en s'appuyant sur la théorie mathématique de l'induction électrostatique, a démontré que $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ est précisément identique avec le *volume spécifique vrai*, c'est-à-dire la fraction de l'unité de volume apparent du corps occupée par les molécules, déduction faite des espaces intermoléculaires. La relation précédente n'est exacte, à vrai dire, que pour un milieu qui serait sans dispersion, autrement il faut donner à n , dans la formule, sa valeur limite pour $\lambda = \infty$.

M. Brühl présente ensuite le tableau de ses observations relatives à douze liquides organiques rangés par ordre de pouvoir dispersif : *octylène*, *allylméthylpropylcarbinol*, *éthylhexylidène*, *isopropylallyldiméthylcarbinol*, *alcool phénylpropylique*, *chlorure de benzoyle*, *styrol*, *diméthylaniline*, *alcool cinnamique*, *cinnamate d'éthyle*, *méthyldiphénylamine*, *aldéhyde cinnamique*.

La première colonne du tableau renferme les noms, la deuxième les formules chimiques, avec l'indication du nombre des liaisons doubles, soit entre molécules de carbone, soit entre carbone et oxygène; la troisième les poids moléculaires; la quatrième le terme B de la formule de Cauchy réduite à deux termes $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$; la cinquième et la sixième les réfractions moléculaires observées et

calculées, suivant l'expression de Landolt $(n-1) \frac{P}{d}$, n étant relatif à la raie C ou α de l'hydrogène; la septième la différence *obs.* — *calc.*; les colonnes 8, 9 et 10 les quantités analogues en prenant pour réfraction moléculaire la nouvelle expression $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{P}{d}$.

Il ressort de ce tableau que les différences *obs.* — *calc.* résultant de la formule de Landolt peuvent atteindre +8,52 (aldéhyde cinnamique), tandis qu'elles ne dépassent pas +3,41 avec la nouvelle formule.

En résumé, la formule empirique $\frac{n-1}{d} P$ ne donne des résultats suffisamment approchés que dans les composés saturés de la série grasse, tandis qu'avec la formule $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{P}{d}$, on observe un accord satisfaisant entre l'observation et la théorie; les différences trouvées sont d'autant plus fortes que le pouvoir dispersif est plus grand, et il est probable qu'elles se réduiraient à 0, si l'on pouvait connaître la valeur limite de l'indice pour une longueur d'onde infinie, c'est-à-dire si l'on possédait la loi véritable de la dispersion (voy. la note suivante). On peut déjà, par les indices des radiations peu réfrangibles, élucider la constitution moléculaire de certains corps, comme on vient de le faire pour le *safrol*, essence de *sassafras officinalis*, et le *shikimol*, essence de l'*illicium religiosum*, dérivés de l'allylbenzine, pour lesquels l'étude chimique a confirmé les présomptions de la réfractométrie. Ces études poursuivies jetteront sans doute quelque jour sur la vraie constitution de la benzine, de la naphthaline, des carbures térébéniques, etc. L. B.

Critique expérimentale des formules anciennes et récentes proposées pour représenter la dispersion; J. W. BRÜHL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2821). — L'auteur passe en revue les diverses formules qui ont été proposées pour représenter la dispersion des milieux transparents, autrement dit, la valeur de l'indice de réfraction n en fonction de la longueur d'onde λ :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (\text{Cauchy}).$$

$$n^2 = -P\lambda^2 + Q \frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \mu^2} \quad (\text{Helmholtz}).$$

$$n^2 = -K\lambda^2 + A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (\text{Ketteler}).$$

Il dresse des tableaux des indices pour les diverses longueurs d'onde relativement aux substances suivantes : flint-glass, huile de cassia, quartz, spath d'Islande (rayons ordinaire et extraordinaire), avec la comparaison des quantités mesurées et de celles calculées par les diverses formules qui précèdent. Il arrive à cette conclusion qu'aucune d'entre elles ne rend compte d'une manière parfaite de la dispersion, et qu'on ne sait laquelle préférer aux autres. On ignore en effet comment varient les indices en dehors de la partie observable du spectre, on ne sait pas si n tend vers une limite pour $\lambda = \infty$, si cette limite est une constante spécifique ou une constante égale à l'unité ; il fait remarquer l'intérêt qu'offrirait une longue série d'observations faites en vue de savoir, s'il existe une relation entre la composition chimique et le pouvoir dispersif. (Voir la note précédente.)

L. B.

Sur l'influence présumée des liaisons multiples relativement à la réfraction moléculaire des hydrocarbures ; J. THOMSEN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2837). — Les travaux classiques de Landolt (*Pogg. Ann.*, t. 117, 122 et 123) sur les énergies réfractives moléculaires des composés organiques ont été poursuivis par M. J. W. Brühl (*Lieb. Ann.*, t. 200, 202, 211 et 225), qui a cherché à mettre en évidence l'influence des liaisons interatomiques sur les pouvoirs réfringents. Il a conclu que les liaisons simples n'exercent aucune influence perturbatrice sur les réfractions moléculaires calculées d'après la loi de Landolt $R = \Sigma nr$, mais qu'il n'en est pas de même des liaisons doubles et triples, et il a même cherché à se servir de cette propriété pour élucider la constitution de certains corps.

L'auteur se propose de montrer que cette influence est, au contraire, tout à fait problématique. Soit un carbure C^mH^{2m} ; d'après la loi de Landolt, sa réfraction moléculaire R serait, en appelant c et h celles du carbone et de l'hydrogène, $R = nc + 2mh$. Mais si l'on suppose que chaque liaison introduit un terme de correction spécial, v_1 , v_2 , v_3 , respectivement pour chaque liaison simple, double, triple, dont le nombre est respectivement α , β , γ , on aurait :

$$R = nc + 2mh + \alpha v_1 + \beta v_2 + \gamma v_3. \quad (1)$$

M. Brühl suppose $v_1 = 0$; mais nous pouvons nous affranchir de cette hypothèse ; en effet, il est évident qu'on a, en comptant toutes les liaisons,

$$4n = 2m + 2\alpha + 4\beta + 6\gamma,$$

ou

$$2n - m - \alpha - 2\beta - 3\gamma = 0.$$

(2)

Éliminant α entre (1) et (2), il vient

$$R = n(c + 2v_1) + m(2h - v_1) + \beta(v_2 - 2v_1) + \gamma(v_3 - 3v_1)$$

c'est-à-dire que R est une combinaison linéaire de 4 constantes que nous appellerons respectivement, pour abrégé, x , y , p et q , autrement dit, on a :

$$nx + my + \beta p + \gamma q = R. \quad (3)$$

Si v_1 était nul identiquement, comme le pense M. Brühl, on retomberait sur sa formule; si v_2 et v_3 étaient de plus nuls, on retrouverait la formule de Landolt. Remarquons, d'autre part, que, même en supposant à priori que $v_1 \leq 0$, pour avoir encore une expression binôme de R , comme dans la formule de Landolt, il suffira d'admettre qu'une liaison double ou triple vaut 2 ou 3 liaisons simples, c'est-à-dire $v_2 = 2 v_1$, $v_3 = 3 v_1$, ou $p = 0$, $q = 0$ et $R = n x + m y$.

L'auteur fait d'abord remarquer que les valeurs de x et y tirées des tables de M. Brühl sont peu concordantes (*benzine* et *naphthaline*). Il prend huit exemples très divers (*hexane*, *octylène*, *éthylhexylidène*, *xylène*, *styrol*, *acéténylbenzine*, *naphthaline*, *diméthyl-naphthaline*), dresse le tableau de leurs réfractions moléculaires, d'une part observées, d'autre part calculées soit au moyen de la formule à 4 termes de Brühl, soit au moyen d'une formule binôme $R = 4,014 n + 0,849 m$ dont les coefficients ont été calculés par la méthode des moindres carrés.

La formule de Brühl donne des écarts, tous négatifs, atteignant $-1,91$, tandis que la formule binôme donne des écarts ne dépassant pas $\pm 0,7$. Il en conclut que les liaisons n'exercent aucune influence sur la réfraction moléculaire (soit qu'on ait $v_1 = 0$, $v_2 = 0$, $v_3 = 0$ ou seulement $v_1 = \frac{v_2}{2} = \frac{v_3}{3}$).

Il y a lieu de remarquer que les coefficients x et y ne sont pas en réalité des constantes, et que les valeurs qu'on leur a données plus haut ne sont que des moyennes; ainsi $x + y$ peut varier de 4,52 à 4,86. L'auteur présente un tableau relatif à 22 carbures divers pour lesquels on a arbitrairement supposé pour y la valeur moyenne 0,84; les valeurs de x qu'on en déduit pour chacun d'eux varient entre 3,71 et 4,16. Si on reste dans un même groupe de corps homologues, les variations sont très faibles.

L'auteur termine en disant qu'il est impossible, des données expérimentales sur les réfringences des hydrocarbures, de tirer avec certitude aucune conclusion relative à leur structure; on ne

peut par exemple rien présumer en faveur de telle ou telle formule de constitution proposée pour la benzine.

L. B.

Appareil pour les tensions de vapeur; G.-W.-A. KAHLBAUM (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2954). — L'auteur emploie, pour chauffer les chambres barométriques, dans la mesure des tensions de vapeur inférieures à une atmosphère, une caisse métallique dans laquelle circule sans cesse un courant d'eau à température aussi constante que possible. Cette circulation est entretenue, en même temps que le chauffage, par le dispositif bien connu qui sert au chauffage des appartements par l'eau chaude (thermosiphon). Une chaudière en fer-blanc communique par deux tubes presque horizontaux avec le bain à chauffer; les deux vases ont la même hauteur et les deux tubes s'abouchent sur eux, l'un à la partie supérieure, l'autre à la partie inférieure. La chaudière reçoit la chaleur par une cheminée qui la traverse intérieurement, puis se recourbe pour communiquer avec une double enveloppe destinée à empêcher le refroidissement; elle renferme un thermomètre et un régulateur à tension de vapeur (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2860; *Bull. Soc. chim.*, t. 47).

Dans ses expériences préliminaires, l'auteur prenait la température du bain au moyen de six thermomètres à tige inclinée, dont les réservoirs occupaient des points régulièrement espacés sur une hélice. Les séries d'expériences faites par l'auteur ont fait voir qu'on pouvait avoir des écarts atteignant 1° entre les divers thermomètres du bain. Le brassage de celui-ci étant insuffisant, M. Kahlbaum a eu l'idée d'insuffler un courant de bulles d'air dans le tube inférieur du thermosiphon; par cet artifice, on réduit à 0°,2 les écarts entre les thermomètres du bain.

Cela posé, l'auteur, passant aux expériences définitives, a remplacé sa cuve à parois opaques par une cuve semblable où les deux faces opposées avaient été remplacées par deux glaces. Il s'est borné alors à employer trois thermomètres à tiges verticales, vu l'homogénéité du mélange.

Pour des températures supérieures à 100°, l'auteur a essayé de substituer à l'eau un bain d'huile de lin; mais il n'est pas encore arrivé à des résultats satisfaisants.

L. B.

Point d'ébullition des acides gras $C^3H^4O^2$ — $C^5H^{10}O^2$; G.-W.-A. KAHLBAUM (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2863). — Cette note renferme un tableau des points d'ébullition, sous diverses pressions, des acides acétique, propionique, butyrique, isobuty-

rique et isovalrique, déterminés par la méthode dynamique de l'auteur (*D. ch. G.*, t. 16, p. 2476; t. 17, p. 1245 et 1263; t. 18, p. 2100 et 3146; t. 19, p. 943), ainsi que leur comparaison avec les données fournies par la méthode dynamique de MM. Ramsay et Young (*Ibid.*, t. 19, p. 69 et 2107), et par la méthode statique de M. Landolt. (*Ann. Chem. Pharm. Suppl.*, t. 6, p. 129.)

L'auteur relève, en passant, les critiques très vives formulées contre ses propres nombres par MM. Ramsay et Young.

TEMPÉRATURES D'ÉBULLITION.

Pression en millimètres	ACIDE acétique		ACIDE propionique			ACIDE isobutyrique		ACIDE butyrique			ACIDE isovalérique		
	R.	L.	K.	R.	L.	K.	R.	K.	R.	L.	K.	R.	L.
10	5.0	»	»	27.8	»	»	43.7	»	49.5	9.0	»	62.5	13.6
15	17.2	6.0	»	40.9	24.1	53.8	51.8	63.6	60.2	28.9	71.8	72.4	34.7
20	24.8	14.8	»	48.4	34.0	60.8	61.5	68.7	69.0	40.8	78.5	79.6	46.8
25	30.1	21.3	55.4	53.8	41.1	65.4	65.7	73.0	73.9	49.3	83.7	85.1	56.0
30	34.2	26.5	59.0	58.1	46.5	69.8	70.8	76.9	78.0	55.8	88.4	89.5	63.2
35	37.4	30.8	62.8	61.5	51.0	73.8	74.3	80.5	81.6	61.3	91.6	93.2	69.1
40	40.3	34.5	65.7	64.6	55.0	76.9	77.0	83.2	81.8	66.5	94.6	96.1	73.9
45	43.0	37.7	68.0	67.4	58.3	79.0	80.0	85.9	87.6	70.0	97.0	98.6	78.2
50	45.5	40.6	70.0	69.6	61.4	81.4	82.3	87.8	90.1	73.5	99.8	100.9	82.0
55	47.9	43.2	71.6	71.7	64.2	83.0	84.4	90.3	92.3	76.2	100.7	103.0	85.9

L. B.

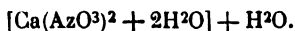
Thermo-régulateur; G.-W.-A. KAHLBAUM (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2860). — Cet appareil n'est, en réalité, autre chose qu'un régulateur de Pflüger, dans lequel le réglage, au lieu de se faire par la dilatation d'une bulle d'air, repose sur l'accroissement de force élastique d'une vapeur saturée; l'instrument présente la forme d'un tube de verre en U, dont la partie inférieure est occupée par une colonne de mercure. La courte branche est hermétiquement close par un bon bouchon de liège coiffé d'un capuchon métallique à vis. Dans cette branche, on remplit l'espace laissé libre entre le mercure et le bouchon par un liquide volatil convenablement choisi. L'autre branche est plus longue et forme manomètre à air libre; elle porte à une certaine hauteur une tubulure à angle droit pour l'arrivée du gaz d'éclairage; au-dessus de celle-ci est un bouchon percé fermant hermétiquement, mais laissant passer à frottement le tube abducteur du gaz. Celui-ci est taillé en biseau à son extrémité inférieure comme dans l'appareil de Pflüger; il

peut être soulevé à diverses hauteurs au moyen d'un pignon et d'une crémaillère, il porte une graduation arbitraire. Le jeu de l'appareil n'a pas besoin d'une explication plus détaillée. Le réglage est bien plus parfait que dans le régulateur à air de Pflüger; on arrive à maintenir par exemple 35 litres d'eau à une température constante à 0°,1 près; cette légère variation est due aux variations de la pression atmosphérique.

L. B.

Sur la constitution des sels hydratés (nitrates et oxydes), d'après leur tension de vapeur, à la température ordinaire; W. MULLER-ERZBACH (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2874). — L'auteur développe quelques-uns des résultats qui lui ont été fournis par une méthode déjà décrite (*Wiedem. Ann.*, t. 33, p. 607), laquelle consiste à comparer les pertes d'eau subies dans le vide sec pendant l'unité de temps, par deux hydrates d'un même sel placés dans des vases identiques. Il est conduit à cette conclusion qu'il y a lieu d'admettre, d'après les variations de tension relatives à des hydrates supérieurs moins stables, l'existence de molécules moins hydratées et plus stables.

Ainsi le *nitrate de calcium* $\text{Ca}(\text{AzO}^3)^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ perd toute son eau avec la tension relative de 0,06 à 0,07. Une masse cristalline blanche qui s'était déposée par évaporation dans le vide d'une solution de nitrate de calcium, renfermait 3 molécules d'eau, dont une s'évaporait avec une tension relative de 0,10 à 0,11, et les deux autres avec celle de 0,04. La constitution du sel était donc

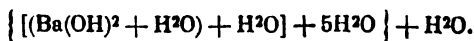


En faisant dissoudre la masse dans une quatrième molécule d'eau, on a pu vérifier que la moitié environ de celle-ci s'évaporait avec la tension relative 0,31 environ, puis que la tension s'abaissait à 0,08, et enfin à 0,04.

Le *nitrate de strontium* $\text{Sr}(\text{AzO}^3)^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ au contraire, perd toute son eau avec la tension relative constante 0,61 à 12°,4.

Le *nitrate de zinc* $\text{Zn}(\text{AzO}^3)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ perd 2 molécules d'eau avec la tension relative 0,18 à 16°,1, la 3^e avec la tension 0,025; ensuite la force élastique devient inappréciable; la formule est donc $\{[\text{Zn}(\text{AzO}^3)^2 + 3\text{H}^2\text{O}] + \text{H}^2\text{O}\} + 2\text{H}^2\text{O}$. On sait que Graham, en chauffant le sel à 100°, avait obtenu l'hydrate à $3\text{H}^2\text{O}$.

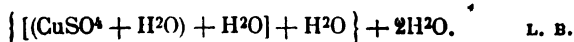
L'*hydrate de baryum* $\text{Ba}(\text{OH})^2 + 8\text{H}^2\text{O}$ perd 1 molécule avec la tension relative 0,9; 5 avec la tension 0,2; 1 avec la tension 0,11, et retient la dernière. Sa formule est donc



L'hydrate de strontium $\text{Sr}(\text{OH})^2 + 8\text{H}^2\text{O}$ perd 1 molécule avec la tension 0,73 à 17°, 6 avec la tension 0,27 à 18°, 5, et retient la dernière. Sa formule est $[(\text{Sr}(\text{OH})^2 + \text{H}^2\text{O}) + 6\text{H}^2\text{O}] + \text{H}^2\text{O}$.

L. B.

Sur la dissociation du sulfate de cuivre hydraté; W. MULLER-ERZBACH. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2877). — Cette note est une réponse à un mémoire de M. H. Lescœur (*C. R.*, t. 102, p. 1466. — *Bull. Soc. chim.*, t. 46, p. 285); celui-ci a mal interprété les conclusions de l'auteur et, en somme, le désaccord ne porte que sur l'admission de l'existence d'un hydrate $\text{CuSO}^4 + \text{H}^2\text{O}$, niée par M. Lescœur. Les autres hydrates à 1,3 et 5 H^2O ont été reconnus simultanément par la méthode d'évaporation à la température ordinaire (Müller-Erzbach), et par la méthode barométrique à haute température (Lescœur). L'auteur y voit donc la confirmation de la formule qu'il a proposée pour le sulfate de cuivre cristallisé.



L. B.

Spectroscope universel pour l'analyse qualitative et quantitative; G. KRÜSS. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2739). — Cet appareil diffère du spectroscope ordinaire par les particularités suivantes : le collimateur n'a pas de tirage, la fente étant une fois pour toutes ajustée dans une position verticale, et au foyer de l'objectif. On peut à volonté employer soit une fente simple, soit, pour les recherches quantitatives, une fente double, formée de deux fentes superposées verticalement et indépendantes. Toutes ont leurs bords formés de lames de platine ; elles s'ouvrent symétriquement par rapport à l'axe optique et non d'un seul côté. L'écartement de chaque fente est réglé et mesuré par une vis micrométrique.

L'appareil est muni de deux prismes pouvant se remplacer mutuellement ; le premier est un prisme de 60° en flint, offrant la dispersion $A-H_2 = 4^{\circ}18'$; l'autre est un prisme de Rutherford de dispersion $A-H_2 = 8^{\circ}2'$. Une disposition spéciale fait que, suivant les mouvements de la lunette, chacun des prismes est à son minimum de déviation pour la couleur occupant le milieu du champ.

Le micromètre est contenu dans un tube fixé invariablement au support du prisme ; il n'y a pas de tirage. Le trait 100 coïncide avec le milieu des raies D.

La lunette grossit environ 7 fois ; elle peut tourner autour de l'axe vertical de l'appareil et son déplacement est mesuré sur une gra-

duction tracée sur le plateau qui supporte le prisme. Pour les petits mouvements, il y a une vis de rappel à tête divisée. Quant au réticule, il est mobile et peut se déplacer latéralement au moyen d'une vis micrométrique. Cette disposition permet d'apprécier dans la partie bleue du spectre une dispersion correspondant à une différence de longueur d'onde de $0^{\text{mm}},000000000015$.

La coulisse dans laquelle se déplace le réticule est elle-même mobile horizontalement, de telle sorte qu'on puisse à volonté remplacer celui-ci par une fente oculaire de Vierordt, destinée à cacher la partie du spectre qu'on n'observe pas. Son écartement est réglé et mesuré par la vis même qui sert au déplacement latéral du réticule.

L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur le dihydrate de strontium; C. HEYER. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2684). — Ce travail est une réponse à un mémoire de M. Scheibler (*Ibid.*, p. 1973. — *Bull. Soc. ch.*, t. 46, p. 637), dans lequel celui-ci arrive aux conclusions suivantes :

1° Il n'existe pas d'hydrate $\text{Sr}(\text{OH})^2 + \text{H}^2\text{O}$; le corps qu'on a pris pour tel n'est qu'un mélange de $\text{Sr}(\text{OH})^2$ et d'un hydrate supérieur ;

2° L'emploi d'un courant d'acide carbonique sec pour déplacer à chaud l'eau des hydrates alcalino-terreux et les transformer en carbonates, laisse beaucoup à désirer comme méthode analytique.

M. Heyer, après avoir fait remarquer que l'expertise de M. Finkener, sur laquelle s'était appuyé M. Scheibler, ne prouve en rien l'exactitude des conclusions de ce dernier, ajoute que le dihydrate a déjà été admis et décrit par divers chimistes, notamment Gmelin-Kraut (*Handb. d. Ch.*, t. 9, p. 319).

La question pendante devant l'Office impérial des brevets était de savoir s'il se forme du mono- ou du dihydrate de strontium quand de la strontiane est mise en contact avec de l'eau très divisée, ou en vapeurs ; et aussi de juger la valeur des analyses de dihydrate.

M. Scheibler semble dans un de ses essais (C), malgré ses dénégations, obtenir réellement du dihydrate.

L'auteur, après avoir préparé de la strontiane anhydre par calcination au rouge vif de l'hydrate cristallisé $\text{Sr}(\text{OH})^2 + 8\text{H}^2\text{O}$, fait passer sur la strontiane anhydre ainsi obtenue un courant d'air saturé de vapeur d'eau, puis un courant d'air sec, à la température

ordinaire. Il s'est produit ainsi une poudre blanche, cristalline, répondant à la formule $\text{Sr}(\text{OH})^2 + \text{H}^2\text{O}$.

Ensuite, l'auteur étudie l'action de l'anhydride carbonique sec sur le dihydrate; il y a *carbonatation totale* avec élévation de température et déplacement de l'eau. Au contraire, le mono-hydrate $\text{Sr}(\text{OH})^2$ n'est pas attaqué sensiblement par l'anhydride carbonique.

Suit le détail de plusieurs analyses de dihydrate strontianique.

En somme, on peut déterminer très exactement la teneur en eau du dihydrate de strontium, en chauffant celui-ci à 120° dans un courant de gaz carbonique sec, et cet hydrate $\text{Sr}(\text{OH})^2 + \text{H}^2\text{O}$ est bien un composé défini.

L. B.

Sur la détermination de l'eau dans les hydrates de strontium; C. SCHEIBLER. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2865). —

Cette note est une réponse à un travail de M. C. Heyer. (Voir la note précédente.) L'auteur termine en affirmant expressément :

1° Que, ni M. Finkener, ni lui-même n'ont eu en vue de prouver l'existence ou la non-existence d'un dihydrate de strontium;

2° Les recherches ont eu seulement pour but de montrer que la méthode A employée dans son expertise par M. Degener, pour la détermination de l'eau dans les hydrates de strontium, et celle-là seulement, est scientifiquement suffisante. L'auteur ne nie pas qu'on ne puisse en trouver d'autres donnant de bons résultats, et si M. Heyer regarde maintenant la méthode B comme telle, on ne peut que le féliciter d'en avoir provoqué la découverte. Il y a lieu cependant de faire remarquer que cette dernière est impuissante à chasser l'eau des hydrates alcalino-terreux sans eau de cristallisation $\text{M}(\text{OH})^2$ et même de l'hydrate barytique $\text{Ba}(\text{OH})^2 + \text{H}^2\text{O}$. (*V. Ibid.*, p. 1981).

L. B.

Sur la réaction de l'acide carbonique sec sur le dihydrate de strontium; R. FINKENER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2958). — L'auteur, poursuivant ses recherches, est conduit aux conclusions suivantes :

Tout hydrate de strontium, chauffé à 50° dans un courant de vapeur d'eau sous la pression de 16 millimètres, se convertit en dihydrate $\text{Sr}(\text{OH})^2 + \text{H}^2\text{O}$.

Celui-ci est attaqué par l'acide carbonique sec; il ne se fait pas exclusivement du carbonate neutre, mais aussi un carbonate basique hydraté, neutre aux réactifs, et dont la carbonatation totale n'a lieu que très lentement dans une atmosphère d'acide carbonique. Cette combinaison ne se déshydrate pas complètement lorsqu'on la

chauffe quelques heures à 120°; au rouge sombre, il y a déshydratation complète sans perte d'acide carbonique. Alors, la matière reprise par l'eau offre une réaction alcaline.

M. C. Heyer avait conclu de recherches semblables que le dihydrate de strontium est incapable de se carbonater totalement, en se fondant sur l'augmentation de poids de la substance, la quantité d'eau déplacée et la réaction neutre du produit. Cette affirmation n'est pas absolument concluante.

L. B.

Sur la réductibilité des sulfosels inorganiques par l'hydrogène; G. KRÜSS et H. SOLEREDER. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2729). — Après avoir rappelé les exemples de réductions de sulfosels étudiés par M. Schneider (*J. f. pr. Ch.*, t. 2, p. 141, 168; t. 3, p. 118; t. 7, p. 224; t. 8, p. 33; t. 109, p. 16, 32, 34; *Pogg. Ann.*, t. 138, p. 607; *J. B.* 1869, p. 203), dans lesquels il y a, suivant les cas, réduction partielle ou totale, les auteurs envisagent les trois exemples suivants :

Réduction du sulfomolybdate normal de potassium, K^2MoS^4 . — Les sulfures de molybdène sont réduits totalement par l'hydrogène, d'après M. von der Pfordten (*Bull.*, t. 43, p. 559). Les auteurs ont essayé la réduction du sulfomolybdate de potassium parfaitement pur, préparé suivant la méthode de l'un d'eux (*D. ch. G.*, t. 18, p. 2049). La réduction a lieu par l'hydrogène chimiquement pur dans un tube à combustion en verre peu fusible; on fait passer le gaz pendant soixante-quinze heures en élevant graduellement la température. Au bout de soixante-cinq heures, la réduction avait déjà dépassé le degré correspondant à un sulfomolybdite K^2MoS^3 ; en continuant l'opération pendant dix heures encore, on avait même dépassé le degré de réduction correspondant à un hyposulfomolybdite $K^2S.MoS$. En somme, la réduction totale du trisulfure de molybdène, même lorsqu'il est combiné, n'est qu'une question de temps.

Réduction du disulfomolybdate normal d'ammonium,

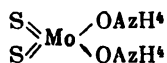


— Ce sel a été préparé en dissolvant 10 grammes de molybdate d'ammonium dans 30 centimètres cubes d'eau additionnée de 40 centimètres cubes d'ammoniaque de densité 0,97; on refroidit à 0° et on fait passer pendant vingt minutes un courant de gaz sulfhydrique. Il se dépose de belles aiguilles jaunes du sel parfaitement pur, sans mélange de $(AzH^4)^2MoS^4$. La réduction eut lieu dans un tube de verre: la masse devint rouge brique, puis noire, sans fondre; il

y eut dégagement d'eau et d'ammoniaque. Tout à coup apparut un sublimé de soufre et un dégagement de gaz sulfhydrique. Après trois heures et demie de réaction, le poids de la matière s'était réduit à 70,66 0/0; on continua l'opération pendant deux heures et demie, mais le poids du résidu ne s'abaissa qu'à 69,64 0/0.

On exécuta aussi une expérience dans un creuset à réduction de H. Rose; la réduction marcha d'abord rapidement à une douce chaleur; puis on chauffa au chalumeau à gaz pendant quatre heures et demie: le poids du résidu s'élevait à 63,16 0/0. On pouvait croire à priori qu'il s'était formé MoOS; l'analyse du résidu noir et cristallin fut faite et fit voir que celui-ci n'était pas homogène, mais formé de bisulfure MoS₂ pour la plupart, avec oxydes inférieurs et molybdène métallique.

Les auteurs sont portés à croire, d'après un essai, que la formule de constitution du disulfomolybdate est :



plutôt que les deux autres formules isomériques qu'on pourrait construire par échange du soufre et de l'oxygène dans la précédente. Cette isomérisie serait analogue à celle que l'on observe dans la série des oxysulfocarbonates ou des oxysulfocarbamates.

Réduction du sulfothallate de potassium K²Tl²S⁴. — M. Schneider avait déjà fait cette expérience (*J. f. pr. Ch.*, t. 3, p. 168) et constaté qu'il se fait un mélange de monosulfure de potassium et de thallium; d'autre part, M. Carstanjen (*J. f. pr. Ch.*, t. 103, p. 65 et 129) a observé que les sulfures de thallium sont réductibles totalement par l'hydrogène, et que le monosulfure à l'abri de l'air est volatil à la façon du thallium métallique. Les auteurs ont cherché à voir si, en présence de K²S, on pourrait arriver jusqu'à la réduction à l'état de métal.

Ils préparèrent le sulfure double en fondant du sulfate de thallium avec du carbonate de potassium et du soufre, et lévigeant le produit pulvérisé, ils s'assurèrent par une analyse de sa pureté. On commença la réduction à une douce chaleur; la masse fondit en se boursoufflant; on continua la réduction pendant six heures, en élevant progressivement la température. Il se forma un anneau miroitant composé de thallium et de sulfure thalleux. Quant au résidu, il constituait 73.5 0/0 du produit initial; on poursuivit encore l'opération jusqu'à ce qu'il ne restât plus que 66.2 0/0 de celui-ci. L'analyse fit voir qu'il restait un mélange de K²S, de Tl²S et de thallium métallique.

En résumé, les sulfures molybdique et thallique, en combinaison avec les sulfobases, peuvent être réduits totalement par l'hydrogène, presque aussi facilement qu'à l'état de liberté. Les auteurs comparent ces résultats avec ceux antérieurement obtenus par M. Schneider.

L. B.

Sur les combinaisons des fluorures métalliques avec les fluorures alcalins ; RICH. WAGNER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 896). — Les recherches de l'auteur ont porté sur les fluorures d'étain, de chrome, de zinc, de fer, de nickel et de cobalt.

Les *fluostannites* $\text{SnF}^{\text{II}}_2 \cdot 2\text{AzH}^{\text{I}}\text{F} + 2\text{H}^{\text{I}}_2\text{O}$; $3\text{SnF}^{\text{II}}_2 \cdot 2\text{KF} + \text{H}^{\text{I}}_2\text{O}$ et $3\text{SnF}^{\text{II}}_2 \cdot 2\text{NaF}$ sont des sels bien cristallisés. Le *sesquifluorure de chrome* forme les sels doubles



Un autre sel ammoniacal $\text{Cr}^2\text{F}^{\text{VI}}_6 \cdot 4\text{AzH}^{\text{I}}\text{F} + 2\text{H}^{\text{I}}_2\text{O}$ a été obtenu en octaèdres d'un vert émeraude en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution de fluorure chromique, agitant avec de l'alcool absolu et redissolvant le produit précipité dans l'acide fluorhydrique.

Le *fluorure de zinc* s'unit à une molécule de fluorure de potassium ou de sodium. L'auteur a obtenu le sel ammoniacal $\text{ZnF}^{\text{II}}_2 \cdot 2\text{AzH}^{\text{I}}\text{F} + 2\text{H}^{\text{I}}_2\text{O}$ en cristaux striés, en dissolvant de l'hydrate de zinc dans une solution de fluorure d'ammonium dans l'ammoniaque concentrée.

L'auteur a reproduit les fluorures ferrico-alcalins décrits par Berzélius et par M. Marignac.

Le *fluorure ferreux* fournit les sels ammoniacaux



le premier est en octaèdres verts ; le second est brun ; le sel potassique $\text{FeF}^{\text{II}}_2 \cdot \text{KF} + 2\text{H}^{\text{I}}_2\text{O}$ est couleur chair ; l'auteur n'a pas obtenu de fluorures ferroso-sodiques.

Les combinaisons des fluorures de nickel et de cobalt donnent : le premier, les sels $\text{NiF}^{\text{II}}_2 \cdot \text{KF} + \text{H}^{\text{I}}_2\text{O}$ et $\text{NiF}^{\text{II}}_2 \cdot \text{NaF} + \text{H}^{\text{I}}_2\text{O}$ qui sont d'un jaune de soufre, et le sel $\text{NiF}^{\text{II}}_2 \cdot 2\text{AzH}^{\text{I}}\text{F} + 2\text{H}^{\text{I}}_2\text{O}$ qui est vert clair. Le second donne des sels roses de constitution semblable.

ED. W.

Sur les poids atomiques du cobalt et du nickel ; C. ZIMMERMANN [*Lieb. Ann. Ch.*, t. 333, p. 324-348]. (Mémoire publié après la mort de l'auteur, par G. Alibegoff et G. Krüss.) — La méthode employée par l'auteur consiste à réduire par

l'hydrogène les protoxydes de cobalt et de nickel à l'état métallique. Il est arrivé ainsi aux chiffres $\text{Co}=58,74$ et $\text{Ni}=58,56$ ($\text{O}=15,96$).

Le précipité obtenu, en traitant par l'oxyde de mercure une solution acide d'un sel de cobalt, présente, après calcination à l'air, la composition Co^3O^4 . On peut utiliser cette réaction pour le dosage du cobalt.

L'oxyde de cobalt présente une couleur d'un brun clair. Il n'est pas magnétique. Chauffé au contact de l'air, il se transforme en un oxyde plus élevé de couleur noire. L'acide chlorhydrique dilué ($D.=1,085$) le dissout à froid en donnant une solution rose; l'acide concentré ($D.=1,185$) donne à froid une dissolution d'un bleu foncé. L'acide nitrique ($D.=1,315$) le dissout lentement en un liquide rose. L'acide sulfurique dilué ($D.=1,135$) donne lentement à froid et rapidement à chaud une solution rose. L'acide concentré ($D.=1,835$) fournit une dissolution bleue. Les acides acétique, perchlorique et tartrique donnent des solutions roses. L'acide oxalique convertit lentement à froid, rapidement à chaud l'oxyde de cobalt en un oxalate peu soluble de couleur rose. L'ammoniaque est sans action. Le chlorure et le sulfocyanate d'ammonium le dissolvent à chaud en dégageant de l'ammoniaque et en donnant des solutions bleues, qui deviennent roses par le refroidissement. La potasse et la soude concentrées le dissolvent à chaud, avec formation de solutions bleues d'où l'eau précipite de l'hydrate de cobalt.

L'oxyde de nickel présente une belle couleur d'un vert clair; il n'est pas magnétique. Chauffé à l'air, il se colore en jaune, et reprend par le refroidissement sa couleur primitive. L'acide chlorhydrique étendu ou concentré l'attaque à peine à froid et le dissout à chaud en un liquide vert; il en est de même de l'acide nitrique. L'acide sulfurique concentré ($D.=1,835$) donne lentement à chaud une solution jaune; l'acide dilué ($D.=1,135$) est presque sans action. L'acide perchlorique ($D.=1,155$), sans action à froid, fournit à chaud une dissolution verte. L'acide acétique, le chlorure d'ammonium, le sulfocyanate d'ammonium ne le dissolvent pas. La soude concentrée est sans action, même à chaud. La fusion avec le bisulfate de potasse fournit une masse brunâtre, qui devient d'un beau jaune par le refroidissement, et qui se dissout dans l'eau en vert.

AD. F.

Recherches sur l'uranium; C. ZIMMERMANN
[*Lieb. Ann. Ch.*, t. 232, p. 273-324]. (Mémoire publié après la mort de l'auteur, par G. Alibegoff et G. Krüss.) — L'auteur s'est proposé de déterminer exactement le poids atomique de l'uranium.

La première méthode qu'il ait essayée, consistait à transformer le dioxyde d'uranium UO_2 en oxyde intermédiaire U_2O_3 . Il a donc fallu tout d'abord déterminer les conditions dans lesquelles ce dernier est stable. On est arrivé aux résultats suivants :

1° L'oxyde U_2O_3 n'est absolument stable que lorsqu'il a été chauffé dans un courant d'oxygène et qu'il a refroidi dans le même gaz ;

2° Chauffé à l'air et refroidi rapidement, l'oxyde U_2O_3 perd une faible quantité d'oxygène, qui varie avec les conditions de l'expérience et qui va en augmentant lorsque le refroidissement a lieu dans un gaz inerte ;

3° Chauffé dans un gaz inerte, tel que l'azote ou l'acide carbonique, l'oxyde U_2O_3 subit une décomposition totale et se convertit intégralement en dioxyde UO_2 ;

4° L'oxyde noir de Peligot U_2O_3 est un mélange en proportions variables de U_2O_3 et de UO_2 , et ne présente pas de composition constante ;

5° La couleur du produit n'est pas un gage de sa pureté, car l'oxyde U_2O_3 parfaitement pur est souvent complètement noir ; il est vrai que, même dans ce cas, il donne par le frottement sur la porcelaine décolorée une trace verte.

Il convient, pour obtenir à l'état de pureté l'oxyde U_2O_3 , de chauffer le dioxyde UO_2 dans un courant d'oxygène et de le laisser refroidir dans ce gaz. Chauffé longtemps avec l'acide sulfurique concentré, ou avec de l'acide chlorhydrique, à l'abri de l'action oxydante de l'air, l'oxyde U_2O_3 donne un mélange de sels uraniques et uraniques ; on doit donc le formuler $\text{U}_2\text{O}_3 = \text{UO}_2(\text{UO}_3)$.

La transformation du dioxyde UO_2 en U_2O_3 par calcination dans un courant d'oxygène, et la transformation inverse par réduction au moyen de l'hydrogène, ont conduit au poids atomique $\text{U} = 239,02$, moyenne de dix expériences oscillant entre 238,89 et 239,16.

L'auteur a eu ensuite recours au procédé suivant pour arriver à une nouvelle détermination du poids atomique de l'uranium. Si l'on calcine au bain de sable, dans un courant d'azote ou de gaz carbonique, l'acétate double de sodium et d'uranyle $\text{UO}_2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)_2 \cdot \text{NaC}^2\text{H}^3\text{O}^2$, ce sel se convertit en uranate de sodium $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$. La perte de poids ($\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$) conduit au poids atomique $\text{U} = 238,90$ (maximum, 238,99 ; minimum, 238,745).

L'acide peruranique de Fairley peut aussi être utilisé pour la détermination du poids atomique de l'uranium. Il s'agit de doser dans ce corps l'uranium et l'oxygène, de façon à pouvoir établir la valeur du rapport $\text{UO}_2 : \text{O}$. On peut doser l'uranium par calcination

et transformation de l'acide peruranique en oxyde U^3O^8 ; on peut, d'autre part, doser l'oxygène en réduisant cet acide par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique, et en titrant ensuite, au moyen de l'hyposulfite de sodium, l'iode mis en liberté dans la réaction. L'auteur est mort avant d'avoir terminé ses recherches sur ce sujet. Il était arrivé aux résultats suivants :

L'hydrate $UO^4, 2H^2O$ est extrêmement hygroscopique et ne se prête que difficilement à des déterminations exactes. Quant à l'hydrate $UO^4, 4H^2O$, il serait également très hygroscopique et ne présenterait même pas une composition constante. AD. F.

Recherches sur le titane; O. v. der PFORDTEN (*Lieb. Ann. Ch.*, **334**, p. 257 à 299). — Cette première partie du mémoire de l'auteur sur le titane se rapporte exclusivement aux sulfures de ce métal, qu'il avait primitivement cherché à obtenir à l'état de pureté dans le but de déterminer par réduction le poids atomique du titane; mais ce but a été abandonné, d'une part, à cause des difficultés d'opération; d'autre part, à cause des résultats très précis auxquels est arrivé M. Thorpe qui, par l'étude des chlorures, a trouvé le nombre 48,0 comme poids atomique du titane (t. **45**, p. 441).

La pureté des sulfures de titane dépend, avant tout, de celle de l'hydrogène sulfuré employé. Pour obtenir ce gaz complètement exempt d'oxygène, il l'a purifié par le chlorure chromeux, réactif que l'auteur a récemment recommandé pour absorber l'oxygène (t. **45**, p. 354); sa dessiccation doit être faite par l'anhydride phosphorique; ce dernier détermine néanmoins à la longue un dépôt de soufre, et si l'on opère à 350° il y a une certaine quantité de phosphore mis en liberté.

L'auteur a expérimenté plusieurs méthodes pour obtenir le sulfure de titane. Le sulfate titanique ne fournit pas de sulfure par l'action du charbon ou de l'hydrogène; il en est de même de l'action de l'hydrogène sulfuré, sur l'anhydride titanique; ce dernier donne du sulfure, mais impur, lorsqu'on le calcine avec du soufre. L'action du sulfure de carbone donne bien du sulfure de titane, mais sans composition constante.

Enfin, la meilleure manière pour obtenir le sulfure de titane est de traiter le chlorure de titane par l'hydrogène sulfuré *exempt d'oxygène*; c'est le procédé d'Ebelmen.

En dirigeant des vapeurs de tétrachlorure de titane, entraînées par un courant d'hydrogène sulfuré pur à travers un tube de verre placé dans une grille à gaz, il se forme, déjà à froid, un dépôt noir

sur les parois du tube. En chauffant ensuite celui-ci, le dépôt noir devient subitement jaune et se détache des parois en cristallisant; on porte finalement le tube à une température aussi élevée que possible. Il faut éviter de faire bouillir le chlorure de titane qu'on maintient seulement à 130° dans un bain d'huile. On laisse finalement refroidir le tube en maintenant le courant de H^2S en même temps qu'un courant de gaz carbonique, qu'on fait passer durant toute l'opération, jusqu'à expulsion de tout le chlorure titanique imprégnant le produit.

Le sulfure titanique pur TiS^2 est en lamelles jaunes, à éclat métallique ou en masse cristallines; une partie du produit est noir, évidemment amorphe, mais devient jaune par le frottement. Ses propriétés sont celles indiquées par Ebelmen.

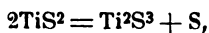
L'action de H^2S sur $TiCl^4$ commence déjà à froid et il se forme à la longue dans le chlorure de titane un dépôt noir, qui, lavé à l'éther, se dissout dans l'alcool en laissant un résidu de soufre: la solution renferme du bichlorure $TiCl^2$ formé d'après l'équation:



A l'ébullition du chlorure titanique, il se produit dans ce liquide un autre corps brun noir, qui est sans doute un sulfochlorure de titane $TiSCl^2$. C'est ce corps dont on observe d'abord la formation dans le tube de verre et qui n'est transformé en bisulfure par H^2S qu'à une température élevée.

Chauffé dans un courant de gaz carbonique sec et exempt d'oxygène libre, le sulfure de titane se réduit et se transforme en anhydride titanique; c'est pourquoi il est indispensable de maintenir le courant de H^2S jusqu'au refroidissement complet du tube servant à la production de TiS^2 .

Sesquisulfure de titane Ti^2S^3 . — Le bisulfure de titane se double d'après l'équation



mais à une température qui ne peut être atteinte dans un tube de verre; il faut chauffer dans un tube de platine, traversé par un courant d'azote. Le sesquisulfure de titane conserve la forme du bisulfure, mais il est d'un gris noir; ses propriétés chimiques sont analogues; sa composition répond très exactement à la formule Ti^2S^3 .

L'auteur attire l'attention sur la couleur verdâtre que présente le prétendu sesquisulfure obtenu par Thorpe (action de CS^2 sur TiO^2), le corps signalé par Ebelmen comme se produisant dans la

préparation du bisulfure de titane; enfin le sulfure de titane fourni par la maison Schuchardt. Cette coloration est due à la présence du sulfure de vanadium.

Protosulfure de titane TiS . — Il se forme par l'action de l'hydrogène sur TiS^2 et Ti^2S^3 à une température très élevée. Le premier fournit d'abord, à une température qu'on peut atteindre dans un tube de verre, le sesquisulfure; la production du monosulfure doit être réalisée dans un tube de platine.

Comme les autres sulfures de titane, il est insoluble et indécomposable par l'eau à 100° , l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique étendu; inaltérable à l'air à froid et combustible à température élevée; il diffère du bisulfure en ce qu'il n'est pas attaqué par la soude. Les principales propriétés de ces sulfures sont réunies dans le tableau suivant.

	TiS^2 .	Ti^2S^3 .	TiS .
Couleur.....	jaune de laiton	gris noir	rouge brun
Trace.....	jaune	noire	noire
AzO^2H froid.....	color. jaune	verte	vert pâle
Soude.....	décomposé	non décomposé	non décomposé
Acide fluorhydrique....	dissous au bain-marie	à une température plus élevé	non dissous
Eau régale.....	facil. dissous	facilement dissous	difficil. dissous

ED. W.

Sur la nouvelle méthode de dosage du soufre de M. Klobukow; C. FRIEDHEIM (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1120).

— Nous avons indiqué, t. 45, p. 894, le principe de cette méthode que l'auteur a soumis à un contrôle minutieux. Ses expériences, que nous nous bornons à signaler et qui portent sur les polysulfures, les hyposulfites, les sulfites et les hyposulfates, ne laissent aucun doute sur les déficiences de la méthode de réduction, longue et compliquée, qu'a proposée M. Klobukow. ED. W.

Sur la composition chimique de quelques antiquités céramiques de la province de Brandebourg;

ED. JENSCH (*D. Ch. G.*, t. 19, p. 2850). — L'auteur a fait l'analyse de onze échantillons de poteries préhistoriques provenant du cercle de Guben, province de Brandebourg, et aussi celle d'une argile recueillie en place non loin d'une des stations étudiées. Nous donnons seulement ici la moyenne des onze analyses.

	Moyenne des onze poteries.	Argile.
Humidité	1,95	"
Perte au feu.....	4,02	"
Silice.....	61,68	62,67
Alumine.....	31,50	29,34
Oxyde ferrique.....	1,52	} 3,56
Oxyde ferreux.....	0,51	
Chaux.....	1,20	1,17
Magnésie.....	0,82	0,53
Alcalis.....	1,66	2,02
Anhydride phosphorique.....	0,14	"
Anhydride sulfurique.....	0,03	"
Oxyde manganoux.....	0,21	"
	99,25	

L'auteur conclut de la similitude de composition que les poteries ont été fabriquées sur place avec l'argile du pays. L. B.

Production accidentelle d'un antimonure de nickel cristallisé ; A. BRARD (*Zeits. f. Kryst. u. Min.*, t. 19, p. 234). — Les cristaux ont été trouvés dans la brasque des fours à plomb antimonié de Mechernich ; prismes de 5 à 25 millimètres de long sur 0^{mm},1 à 0^{mm},5 de large ; densité supérieure à 8, éclat métallique bleu d'acier ou rouge de cuivre. Ce sont des prismes hexagonaux bipyramidés $mb^{1/2}b^{2/3}$. L'analyse du produit brut n'a pas fourni de résultats concordants ; mais après une longue digestion à froid dans l'acide chlorhydrique, ce réactif s'est chargé principalement de nickel et de plomb provenant d'impuretés, et l'analyse des cristaux, ainsi purifiés, conduit à la formule NiSb, dans laquelle une portion du nickel (jusqu'à 3.7 0/0 de celui-ci) pouvait être remplacée par du cobalt. Il y a identité avec la *breithauptite* naturelle. L. B.

Sur les composés sulfurés du tungstène ; E. CORLEIS (*Lieb. An. Ch.*, t. 332, p. 244-271). — I. MÉTHODES ANALYTIQUES. — On peut arriver à doser rapidement le soufre dans les composés sulfurés du tungstène en les oxydant au moyen d'une solution titrée d'iode : tout le soufre se précipite et est remplacé dans le sel primitif par de l'oxygène. Il faut avoir soin d'opérer en solution très diluée, et en présence d'un excès de carbonate alcalin.

Le tungstène peut être dosé à l'état d'acide tungstique, en em-

ployant la méthode de Berzélius, basée sur l'emploi du nitrate mercurieux.

Enfin, les alcalis sont dosés à l'état de sulfates.

II. OXYSULFOTUNGSTATES. — *Monosulfotungstate de potassium* $\text{TuO}^2\text{SK}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Une solution aqueuse de tungstate de potassium est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à commencement de précipité : on filtre alors et on ajoute au liquide 4 ou 5 volumes d'alcool. On voit se déposer des cristaux presque incolores, déliquescents.

Disulfotungstate d'ammonium $\text{TuO}^2\text{S}^2(\text{AzH}^4)^2$. — On l'obtient en dissolvant l'acide tungstique hydraté dans l'ammoniaque et traitant la solution par l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'il commence à se déposer des cristaux ; on abandonne le liquide à la cristallisation, et on lave le produit à l'alcool et à l'éther. On obtient finalement des cristaux tricliniques, qui se décomposent aisément lorsqu'ils sont humides.

Trisulfotungstate de potassium $\text{TuOS}^3\text{K}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Une solution aqueuse de tungstate de potassium est traitée par l'hydrogène sulfuré à refus, puis concentrée dans le vide. Le nouveau sel se dépose en lamelles quadratiques d'un jaune citron, déliquescentes et peu stables à l'air humide.

III. SULFOTUNGSTATES. — *Sulfotungstate normal d'ammonium* $\text{TuS}^4(\text{AzH}^4)^2$. — Une solution ammoniacale d'acide tungstique hydraté est traitée à reflux par l'hydrogène sulfuré, puis filtrée et abandonnée à la cristallisation. On voit bientôt se déposer des cristaux orangés appartenant au système orthorhombique

$$a : b : c :: 0,7783 : 1 : 0,5675.$$

Ce sel est très soluble dans l'eau et dans l'ammoniaque. Chauffé au rouge dans un courant de gaz carbonique, il se transforme en disulfure de tungstène TuS^2 ; filtré dans un courant d'hydrogène, il fournit, suivant les conditions de température, du disulfure de tungstène ou du tungstène métallique.

En traitant une solution de sulfotungstate d'ammonium par l'acide chlorhydrique à l'abri du contact de l'air, on obtient un précipité de trisulfure de tungstène TuS^3 , poudre de couleur chocolat, soluble à froid dans les carbonates alcalins avec dégagement d'acide carbonique.

Les cristaux rouges obtenus par Berzélius en traitant le tungstate d'ammonium par l'hydrogène sulfuré, et envisagés par lui comme une combinaison de tungstate et de sulfotungstate, ne

seraient autres, d'après l'auteur, que du sulfotungstate impur et renfermant un peu de molybdène.

Sulfotungstate normal de potassium TuS^4K^2 . — On l'obtient en chauffant pendant quelque temps un mélange de sulfhydrate de potassium et de sulfotungstate d'ammonium et en abandonnant au repos la solution filtrée à chaud. Il se présente en cristaux très solubles dans l'eau appartenant au système orthorhombique,

$$a : b : c :: 0,7495 : 1 : 0,5665.$$

Sulfotungstate normal de sodium TuS^4Na^2 . — Cristaux déliquescents, obtenus par le même procédé que le sel précédent.

La réaction suivante permet de distinguer les sulfotungstates d'avec les oxysulfotungstates. Si, à une solution aqueuse d'un sulfotungstate, on ajoute un mélange d'alcool et d'éther, puis de l'acide chlorhydrique, on voit l'éther se colorer en brun foncé, tandis que la solution aqueuse reste incolore. Lorsque les oxysulfotungstates sont soumis à la même réaction, on obtient une solution étherée plus ou moins colorée, et le liquide aqueux est trouble et laiteux.

AD. F.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le nitrite d'allyle; G. BERTONI (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 361). — L'auteur a préparé le nitrite d'allyle en versant peu à peu une molécule de trinitrite de glycérine dans une molécule d'alcool allylique; on distille au bain-marie en ayant soin de ne pas atteindre 100°, afin d'éviter les explosions. On dessèche sur du nitrate de calcium et on rectifie. Le nitrite d'allyle passe à 43°,5-44°,5.

C'est un liquide jaunâtre, mobile, plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble. Il se décompose spontanément. Chauffé à 100°, il détone avec violence. En contact avec l'eau, il se transforme en cristaux blancs étoilés, qui se résinifient rapidement. Les vapeurs nitreuses donnent lieu également à la formation de ces cristaux, que l'auteur envisage comme un éther nitroso-nitrique, ayant probablement pour formule



Cette substance détone violemment par la chaleur. L'étain et l'acide chlorhydrique la transforment en ammoniaque et en une base qui n'a pas été étudiée.

G. DE B.

Sur les éthers nitreux du glycol et du triméthylcarbinol; G. BERTONI (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 351). — On ajoute un léger excès de glycol à du trinitrite de glycérine et on distille rapidement.

Le liquide jaunâtre obtenu est mis en contact sur du nitrate de calcium anhydre et débarrassé des vapeurs nitreuses par un courant de CO_2 sec. Par distillation fractionnée, on parvient à isoler un liquide jaunâtre bouillant à $96-98^\circ$, de densité 1,2156 à 0° . Il se décompose légèrement par la distillation et ne se solidifie pas à 15° . Il est très vénéneux et détermine rapidement l'arrêt des mouvements respiratoires. Il se décompose spontanément au bout d'un certain temps. C'est le véritable éther nitreux du glycol (CH_2OAzO) $_2$; en effet, par addition d'alcool méthylique, il fournit du nitrite de méthyle et du glycol.

Éther nitreux du triméthylcarbinol. — On l'obtient par l'action du trinitrite de glycérine sur le triméthylcarbinol.

Il constitue un liquide très mobile, jaunâtre, bouillant à $62,8-63^\circ$, $D. = 0,8914$ à 0° . Ce corps est le plus stable des éthers nitreux connus; il peut être conservé pendant assez longtemps sans s'altérer.

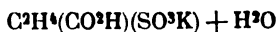
G. DE B.

Sur l'acide β -sulfopropionique; T. ROSENTHAL (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 333, p. 15-39). — On prépare l'acide β -sulfopropionique en traitant le β -iodopropionate d'ammonium par un léger excès de sulfite d'ammonium; la réaction commence à froid; on l'achève en chauffant doucement. On fait ensuite bouillir le produit de la réaction avec de la baryte, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque; on élimine l'excès de baryte par l'acide carbonique, on filtre et on concentre à cristallisation. Le sel barytique ainsi obtenu est enfin décomposé par la quantité équivalente d'acide sulfurique.

L'acide- β -sulfopropionique se prend par l'évaporation de ses solutions en grands cristaux transparents, très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, insolubles dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone. Après dessiccation (à 110°), il fond à $68-69^\circ$; il commence à se décomposer à 150° avec dégagement d'acide sulfureux.

Le sel de baryum $\text{C}_3\text{H}_4(\text{CO}_2)(\text{SO}_3)\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$ se présente en petites lamelles orthorhombiques, très solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool et dans l'éther; il perd son eau de cristallisation à $120-130^\circ$.

Le sel de potassium $C^2H^4(CO^2K)(SO^3K) + H^2O$ cristallise en petits prismes très solubles dans l'eau. Le sel acide



forme des aiguilles soyeuses.

Le sel de sodium $C^2H^4(CO^2Na)(SO^3Na) + H^2O$ est une masse confusément cristalline, très soluble dans l'eau.

Le sel d'ammonium $C^2H^4(CO^2AzH^4)(SO^3AzH^4) + 4H^2O$ est une masse cristalline, hygroscopique. Le sel acide $C^2H^4(CO^2H)(SO^3AzH^4)$ forme de petits prismes, courts et anhydres.

Le sel de strontium $C^2H^4(CO^2)(SO^3)Sr + 5H^2O$ se présente en prismes.

Le sel de calcium $C^2H^4(CO^2)(SO^3)Ca + H^2O$ forme des cristaux petits et irréguliers.

Le sel de magnésium $C^2H^4(CO^2)(SO^3)Mg + 4H^2O$ se présente en petits prismes groupés en étoiles.

Le sel de zinc $C^2H^4(CO^2)(SO^3)Zn + 4H^2O$ est une masse cristalline très soluble dans l'eau.

Le sel de manganèse $C^2H^4(CO^2)(SO^3)Mn + 4H^2O$ est semblable au précédent.

Le sel de plomb $C^2H^4(CO^2)(SO^3)Pb$ forme de petits cristaux, peu distincts, à peine solubles dans l'eau froide.

Le sel de cadmium $C^2H^4(CO^2)(SO^3)Cd + H^2O$ cristallise en petits prismes très solubles dans l'eau.

Le sel de cuivre $C^2H^4(CO^2)(SO^3)Cu$ forme de petites aiguilles vertes.

Le sel d'argent $C^2H^4(CO^2Ag)(SO^3Ag) + \frac{1}{2}H^2O$ se présente en grandes lamelles très solubles dans l'eau. Le sel acide



forme des cristaux compacts, très solubles dans l'eau.

Comparativement avec les sels précédents, l'auteur a étudié quelques sels de l'acide α -sulfopropionique.

L' α -sulfopropionate de potassium $CH^3-CH(CO^2K)(SO^3K) + H^2O$ forme de petites aiguilles insolubles dans l'alcool.

Le sel d'ammonium $C^2H^4(CO^2AzH^4)(SO^3AzH^4) + H^2O$ se présente en beaux prismes. Le sel acide cristallise mal.

Le sel de cadmium $C^2H^4(CO^2)(SO^3)Cd + 2H^2O$ forme des agrégats confusément cristallins.

Le sel d'argent $C^2H^4(CO^2Ag)(SO^3Ag)$ cristallise en aiguilles groupées en étoiles, qui noircissent à la lumière.

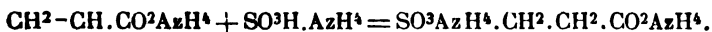
Le perchlorure de phosphore réagit sur l'acide β -sulfopropionique, ainsi que sur son sel sodique, pour donner un chlorure liquide, non distillable, même dans le vide, et paraissant avoir pour formule $\text{COCl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$.

Traité par l'alcool, ce chlorure se convertit en éther correspondant : le produit ainsi obtenu paraît répondre à la formule $\text{CO}^2\text{C}^3\text{H}^5\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}^3\text{C}^3\text{H}^5$. Il se décompose par la distillation.

Le β -sulfopropionate diéthylique $\text{C}^2\text{H}^4(\text{CO}^2\text{C}^3\text{H}^5)(\text{SO}^3\text{C}^2\text{H}^5)$ prend naissance par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent : c'est un liquide huileux, non distillable, soluble dans l'alcool et dans l'éther, à peu près insoluble dans l'eau.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'acide β -sulfopropionique donne l'acide β -thiolactique, décrit par Loven (t. 42, p. 628).

L'acrylate d'ammonium s'unit avec dégagement de chaleur au bisulfite d'ammonium pour fournir du β -sulfopropionate d'ammonium, suivant l'équation



L'acroléine s'unit également au bisulfite de sodium avec un dégagement de chaleur tel, que l'on doit modérer la réaction en refroidissant le mélange avec de la glace. Le produit formé se présente en beaux prismes incolores répondant à la formule $\text{C}^3\text{H}^6\text{S}^3\text{O}^7\text{Na}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$.

Oxydé par une solution ammoniacale d'argent, ce composé se convertit en β -sulfopropionate.

L'alcool allylique s'unit aussi, quoique plus difficilement, avec les bisulfites alcalins : en chauffant au bain-marie en tube scellé un mélange d'alcool allylique et de bisulfite d'ammonium, l'auteur a obtenu de l'acide allylsulfonique $\text{C}^3\text{H}^5\cdot\text{SO}^3\text{H}$. AD. F.

Sur quelques dérivés de la triméthylène- et de l'éthylènediamine; E. FISCHER et H. KOCH (Lieb. Ann. Ch., t. 232, p. 222-228). — Triméthylèncarbamide. —

$\text{C}^3\text{H}^6\begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix}\text{CO}$. — On chauffe pendant six heures à 180° un mélange en proportions moléculaires de triméthylènediamine sèche et de carbonate d'éthyle. Le nouveau corps se dépose en fines aiguilles blanches, fusibles à 260° , très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther; il distille sans décomposition. Sa solution est neutre et n'est précipitée ni par l'acide nitrique, ni par l'acide oxalique.

Chauffé pendant quelques heures dans un appareil à reflux avec un mélange de dichromate de potassium (4 p.) et d'acide sulfurique (SO^4H^2 , 5 p.; H^2O , 40 p.), la triméthylènegcarbamide donne de fines lamelles fusibles vers 275° , et paraissant avoir pour formule $\text{C}^3\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^3$.

Triméthylènediuréthane $\text{C}^3\text{H}^6(\text{AzH}.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$. — Ce corps prend naissance lorsqu'on mélange une solution étherée de chlorocarbonate d'éthyle avec une solution de triméthylènediamine dans l'alcool étheré. Il suffit de filtrer et d'évaporer la solution pour obtenir des cristaux fusibles à 42° , distillant vers 210° sous 30 millimètres de pression, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu solubles dans l'éther de pétrole, presque insolubles dans l'eau. Par distillation à la pression ordinaire, ce corps se décompose en donnant entre autres produits du carbonate d'éthyle et de la triméthylènegcarbamide.

Triméthylènegcarbamide $\text{C}^3\text{H}^6(\text{AzH}.\text{CO}.\text{AzH}^2)^2$. — On chauffe au bain-marie pendant une heure et demie une solution aqueuse de chlorhydrate de triméthylènediamine avec un excès de cyanate d'argent. Le liquide filtré est traité par l'acide sulfhydrique, évaporé à sec, et le résidu repris par l'alcool bouillant. On obtient ainsi des aiguilles blanches, fusibles à 182° , très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther.

Éthylènegcarbamide $\text{C}^2\text{H}^4\left\langle\begin{smallmatrix}\text{AzH} \\ \text{AzH}\end{smallmatrix}\right\rangle\text{CO}$. — Aiguilles blanches fusibles à 131° , obtenues en chauffant à 180° un mélange d'éthylènediamine et de carbonate d'éthyle. Ce corps est très soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'éther.

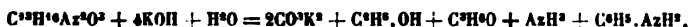
Éthylènediuréthane $\text{C}^2\text{H}^4(\text{AzH}.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$. — Aiguilles incolores, fusibles à 112° , très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition. Ce corps distille sans altération sous la pression de 30 millimètres.

AD. F.

Action de l'éther acétylacétique sur les urées substituées; R. BEHREND (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 333, p. 1-15). — *Phénylurée et éther acétylacétique*. — On chauffe à $140-150^\circ$, pendant six heures, un mélange de phénylurée (10^{gr}), d'éther acétylacétique (20^{gr}) et d'éther ordinaire (10^{cc}). Il se produit de l'acide carbonique, et l'on obtient un liquide jaunâtre, huileux, qui, après lavage à la potasse et dissolution dans l'éther, répond à la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}^3$.

Chauffé à l'ébullition avec de la potasse alcoolique, ce composé donne de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'aniline.

Chauffé à 150° avec de l'éthylate de sodium, il fournit les mêmes produits. L'équation est la suivante :



Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, le composé $C^{13}H^{16}Az^2O^3$ fournit de l'acide carbonique, de l'alcool, de l'acétone, de l'ammoniaque, de l'aniline, et de l'éther carbanilique $C^9H^{14}AzO^2$.

Traité par le brome en présence de l'eau, l'éther carbanilique se transforme en *éther parabromocarbanilique* $C^9H^{10}BrAzO^2$; ce dernier dérivé forme de longues aiguilles fusibles à 81°.

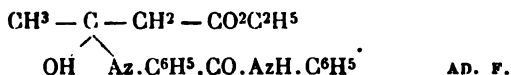
Soumis en solution éthérée à l'action de l'acide nitreux, l'éther carbanilique se convertit en *éther paranitrocarbanilique* $C^9H^{10}Az^2O^4$, longues aiguilles jaunes, fusibles à 124°. Traité en solution alcoolique par l'étain et l'acide chlorhydrique, ce dernier fournit de larges aiguilles, peu solubles dans l'acide chlorhydrique, ayant pour formule $(C^9H^{12}Az^2O^2)_2SnCl_2 + H^2O$. L'action successive de l'hydrogène sulfuré, puis du carbonate de sodium sur ce sel permet d'isoler l'*éther paramidocarbanilique* $C^9H^{12}Az^2O^2$, qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 73-74°. Le chlorhydrate correspondant



se présente en longues aiguilles très solubles dans l'eau.

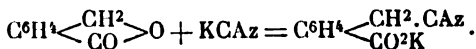
Diphénylurée et éther acétylacétique. — On opère comme avec la phénylurée. Le produit principal de la réaction est un liquide huileux qui, après lavage à la potasse, répond à la formule $C^{13}H^{22}Az^2O^4$. Ce corps fournit par les alcalis et par les acides les mêmes produits de décomposition que le dérivé obtenu en partant de la phénylurée.

L'auteur lui attribue la constitution



Action du cyanure de potassium sur les lactones;
W. WISLICENUS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 232, p. 101-117). —
Phtalide et cyanure de potassium. — On chauffe à 180-185° un mélange à parties égales de phtalide et de cyanure de potassium pur et sec; au bout de 3-4 heures, la masse est abandonnée au refroidissement, et reprise par l'eau froide; la solution, additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à commencement de précipité, laisse déposer une matière fortement colorée, qu'on élimine par filtration; on filtre, on traite par le noir animal, on filtre de nouveau et on acidule enfin par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi

un dépôt cristallin d'acide *cyanure de benzyle-ortho-carbonique* $C^6H^4.(CH^2.CAz)_{(1)}(CO^2H)_{(2)}$, formé d'après l'équation



Cet acide est une poudre confusément cristalline, fusible avec décomposition à 116° , très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, presque insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique.

Le sel de calcium $(C^6H^4AzO^2)^2Ca + 2H^2O$ cristallise en lamelles brillantes, difficilement solubles dans l'eau bouillante. Le sel de baryum est très soluble dans l'eau ; le sel d'argent est amorphe et instable.

Traité par le zinc et l'acide acétique en présence d'alcool, l'acide précédent se transforme en *phénylacétique-o.-carbonate monoéthyl-lique* $C^7H^6(CO^2H)(CO^2C^2H^3)$; ce dernier se présente en fines aiguilles brillantes, fusibles à $107-108^\circ$, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine bouillante.

L'acide *phénylacétique-o.-carbonique* $C^6H^4(CO^2H)(CH^2.CO^2H)$ prend naissance par l'action d'un excès de soude sur l'acide cyanure de benzyle-o.-carbonique. Il se présente en prismes courts et épais, fusibles à 175° , très solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther, insolubles dans la benzine et dans le chloroforme.

Le sel d'argent $C^6H^4O^4Ag^2$ est un précipité blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, et stable à la lumière.

Le sel de calcium $C^6H^4O^4Ca + 2H^2O$ est une poudre blanche cristalline. Soumis à la distillation avec un excès de chaux, il donne du toluène, et une trace d'anthracène.

Le sel de baryum $C^6H^4O^4Ba$ se présente en lamelles brillantes plus solubles à froid qu'à chaud.

L'anhydride *phénylacétique-o.-carbonique* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^2-CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO-O \end{smallmatrix}$ se produit par l'action de la chaleur, ou mieux du chlorure d'acétyle sur l'acide. Il cristallise en aiguilles ou en prismes fusibles à $140,5-141^\circ$. Par l'ébullition avec l'eau, il régénère l'acide. Traité par la résorcine et l'acide sulfurique concentré, il fournit une substance analogue à la fluorescéine.

L'ensemble des résultats précédents démontre l'identité de l'acide phénylacétique-o.-carbonique avec l'acide isuvitique de Barth et Hlasiwetz.

Dans la préparation de l'acide cyanure de benzyle-o.-carbonique;

si l'on élève la température à 190-200°, on obtient un produit insoluble dans l'eau, qui abandonne à l'alcool à 90 centièmes bouillant des cristaux constituant le sel de potassium d'un nouvel acide, dont la formule est $C^{18}H^{12}Az^2O^3$ ou $C^{18}H^{14}Az^2O^3$; celui-ci fond à 240-245° en se décomposant; il paraît monobasique.

Valérolactone et cyanure de potassium. — On chauffe à 280-290°, pendant 3-5 heures, un mélange de valérolactone (10^{gr}) et de cyanure de potassium (8^{gr}). Le produit de la réaction est repris par l'eau et la solution ainsi obtenue est fortement acidulée. Il se dépose, au bout de quelque temps, des matières huileuses que l'on sépare, après quoi on épuise le liquide par l'éther. Celui-ci est évaporé et le résidu soumis à la distillation dans le vide. On recueille à 180-220°, sous 100 millimètres de pression, de l'acide γ -cyanovalérianique $CH^3.CH(CAz).CH^2.CH^2.CO^2H$. A l'état de pureté, ce corps se présente en petits prismes fusibles à 95-96°; il bout à la pression ordinaire à 275° en se décomposant partiellement.

Le sel d'argent est un précipité blanc, floconneux, qui s'altère rapidement.

Traité par la soude, l'acide γ -cyanovalérianique se convertit en acide α -méthylglutarique $CH^3.CH(CO^2H).CH^2.CH^2.CO^2H$, fusible à 77°.

AD. F.

Sur quelques dérivés de la benzine; A. HAND (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 234, p. 129 à 159). — SUR LE 4° MONOBROMOPHÉNOL DE FITTICA. — M. Fittica avait cru obtenir un bromophénol différent des trois autres (t. 42, p. 477), comme il avait annoncé l'existence de plusieurs nitrophénols et acides nitrobenzoïques en dehors des dérivés connus *ortho*, *méta* et *para*. Comme pour ces derniers prétendus isomères, le 4° monobromophénol n'existe pas. Le produit obtenu par M. Fittica n'est que du para-bromophénol impur, dont la cristallisation est empêchée par la présence d'un peu d'eau. Exposé au-dessus de l'acide sulfurique, il cristallise en effet au contact d'un cristal de para-bromophénol, et les cristaux fondent comme celui-ci à 64°. La forme cristalline est la même (formes hémiedriques du système quadratique; mesures de M. Lüdecke).

DÉRIVÉS DIAZOÏQUES. — Les acides méta- et paramidobenzoïques fournissent, d'après M. Griess, les acides diazo-amidés correspondants $C^{14}H^{11}Az^3O^4$, tandis que l'acide ortho-amidé ou anthranilique fournit le semi-azotate diazobenzoïque $[C^7H^4O^2Az^2]^2HAzO^3$, par l'action de l'acide azoteux sur leur solution alcoolique. L'auteur

est arrivé au même résultat et a constaté que ce corps est le produit final de la réaction. En dissolvant ce semi-azotate dans l'alcool absolu et y ajoutant une quantité calculée d'acide azotique, on obtient l'azotate orthodiazobenzoïque $C^7H^4Az^2O^3.HAzO^3$. Si l'on redissout celui-ci dans un peu d'eau et qu'on y ajoute de l'alcool, on reprécipite le semi-azotate de Griess. On obtient encore l'azotate o.-diazobenzoïque par l'action de Az^2O^3 sur le sulfate anthranilique en solution alcoolique. Le sulfate métamidobenzoïque fournit de même l'azotate m.-diazobenzoïque.

Les azotates diazobenzoïques ci-dessus donnent des perbromures lorsqu'on les traite par le brome dissous dans HBr; ces perbromures forment des cristaux volumineux rouges, que l'alcool bouillant décompose en donnant les acides ortho- et méta-bromobenzoïques.



L'auteur termine par des considérations sur les métaméries dans les dérivés de la benzine.

ED. W.

Sur les acides pseudocumène-sulfoniques et bromopseudocumène-sulfoniques; O. JACOBSEN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1218). — *Acide monobromopseudocumène-sulfonique* $C^6H(CH^3)^3_{(1.3.4)}Br_{(6)}SO^3H_{(5)}$. — On le prépare en dissolvant à chaud le monobromopseudocumène dans l'acide sulfurique faiblement fumant, et en précipitant ensuite par l'eau.

Le sel de sodium $C^6H^{10}Br.SO^3Na + H^2O$ cristallise en aiguilles ou en lamelles peu solubles dans l'eau froide.

Le sel de calcium $(C^6H^{10}Br.SO^3)^2Ca + 3H^2O$ se présente en fines aiguilles peu solubles dans l'eau froide.

L'amide $C^6H^{10}Br.SO^3AzH^2$ forme de fines aiguilles fusibles à 186° , très solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'eau.

Acide pseudocumène-sulfonique $C^6H^2(CH^3)^3_{(1.3.4)}SO^3H_{(5)}$. — On l'obtient en traitant par la poudre de zinc et l'ammoniaque, le sel sodique de l'acide précédent.

Le sel de baryum $(C^6H^{11}.SO^3)^2Ba$ cristallise en prismes assez solubles dans l'eau bouillante.

Le sel de sodium $C^6H^{11}.SO^3Na(+\frac{1}{2}H^2O?)$ forme des aiguilles ou des lamelles peu solubles dans l'eau froide.

L'amide $C^6H^{11}.SO^3AzH^2$ se présente en prismes fusibles à 172° .

Pseudocuménol $C^6H^2(CH^3)^3_{(1.3.4)}OH_{(5)}$. — On l'obtient par fusion

du pseudocumène-sulfonate de sodium avec de la potasse. Il cristallise en longs prismes fusibles à 95° et bout à 230-231°.

Le *dibromopseudocuménol* forme de longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 152°.

Par l'action prolongée de la potasse fondante, le pseudocuménol se convertit en *acide oxyxylylique* $C^6H^3(CH^3)_{(1.3.4)}^3 \cdot CO^2H_{(4)} \cdot OH_{(5)}$ fusible à 187°.

Dibromopseudocumène $C^6H(CH^3)_{(1.3.4)}^3 \cdot Br_{(5.6)}^2$. — Le monobromopseudocumène est trituré avec la quantité théorique de brome, et le produit de la réaction lavé à l'eau et à la soude, puis soumis à la distillation fractionnée; la portion bouillant entre 292 et 300°, qui retient encore une certaine quantité du dérivé tribromé, est purifiée par de nombreuses cristallisations dans l'éther de pétrole et dans l'alcool. On obtient finalement des cristaux fusibles à 63-64°. Ce corps distille sans altération à 293-294°.

Acide dibromopseudocumène-sulfonique $C^6(CH^3)_{(1.3.4)}^3 \cdot Br_{(5.6)}^2 \cdot SO^3H_{(3)}$. — Le dibromopseudocumène est dissous dans l'acide chlorosulfurique, la solution traitée avec précaution par la glace, et le produit obtenu transformé en sel de sodium.

Le *dibromopseudocumène-sulfonate de sodium* $C^6H^3Br^2SO^3Na$ se présente en aiguilles argentines anhydres, ou en prismes étoilés contenant 7 molécules d'eau de cristallisation.

Le *sel de baryum* est un précipité cristallin, presque insoluble dans l'eau.

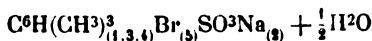
L'*amide* cristallise en lamelles fusibles avec décomposition totale au-dessus de 250°.

Le *pseudocumène-sulfonate de sodium* $C^6H^3(CH^3)_{(1.3.4)}^3 \cdot SO^3Na_{(3)}$, obtenu par réduction du dérivé dibromé précédent au moyen de la poudre de zinc et de l'ammoniaque, est une masse cristalline très soluble dans l'eau.

L'*amide* $C^6H^3(CH^3)_{(1.3.4)}^3 \cdot SO^2 \cdot AzH_{(2)}^3$ fond à 113°.

Pseudocuménol $C^6H^3(CH^3)_{(1.3.4)}^3 \cdot OH_{(3)}$, préparé par fusion du sel de sodium précédent avec la potasse, cristallise en longues aiguilles fusibles à 62°; il bout à 232-234°, et ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique.

Le *monobromopseudocumène-sulfonate de sodium*



prend naissance en même temps que le dérivé dibromé, et peut en être séparé par cristallisation; il cristallise par l'évaporation des

dernières eaux mères de celui-ci en grandes lamelles nacrées, très solubles.

L'*amide* $\text{C}^6\text{H}(\text{CH}_3)^3_{(1.3.4)}\text{Br}_{(5)}\text{SO}^2\text{AzH}^2_{(3)}$ forme de longues aiguilles fusibles à 158°.

La réduction du sel de sodium précèdent au moyen de la poudre de zinc et de l'ammoniaque fournit un *acide pseudocumène-sulfonique* $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}_3)^3_{(1.3.4)}\text{SO}^3\text{H}_{(2)}$, dont l'*amide* fond à 113°.

Chauffée à 170° avec l'acide chlorhydrique concentré, la monopseudocumène-sulfamide précédente donne un monobromopsendocumène $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}_3)^3_{(1.3.4)}\text{Br}_5$ liquide, et bouillant à 236-238°.

AD. F.

Action de l'acide sulfurique sur le durol; troisième tétraméthylbenzine; O. JACOBSEN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1209-1218). — La préparation des dérivés sulfoniques du durol présente des difficultés inattendues. A basse température, l'acide sulfurique ordinaire ou l'acide faiblement fumant ne dissolvent que des traces de carbure; si l'on élève progressivement la température, il se fait brusquement, vers 100°, un vif dégagement de gaz sulfureux, et en même temps le liquide noircit.

Si l'on abandonne du durol pulvérisé, en contact avec 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré, à la température ordinaire, le carbure se dissout très lentement et il se dégage peu à peu de l'acide sulfureux; au bout de quatre à huit jours à la température ordinaire, ou de trois à cinq heures à la température de 100°, la presque totalité du durol est entrée en dissolution. Si l'on ajoute alors de la glace au liquide, on en précipite de l'acide durolmonosulfonique. Celui-ci, traité à froid par l'acide sulfurique concentré, se dissout partiellement; mais en même temps une portion du durol est régénérée.

Si l'on triture du durolsulfonate de sodium avec de l'acide sulfurique concentré ($D=1,839$ à la température de 15°), et qu'on épuise immédiatement la masse par l'éther de pétrole, ce liquide dissout du durol régénéré; mais si, avant d'épuiser par l'éther de pétrole, on abandonne le mélange pendant quatre jours à la température ordinaire, puis à 40-50° pendant douze heures, on en extrait alors par l'éther de pétrole, non plus du durol, mais de l'*hexaméthylbenzine*.

La solution sulfurique, additionnée de petits morceaux de glace, laisse déposer à l'état cristallin un mélange de trois acides sulfoniques; ceux-ci ont été transformés par les méthodes ordinaires en

sels de baryum, puis en sels de sodium, enfin en amides. Le mélange des amides, soumis à des cristallisations fractionnées dans l'alcool, donne trois produits fusibles à 110-116°, 170-172° et 187°.

Les deux premières amides, chauffées à 170° avec de l'acide chlorhydrique, donnent du pseudocumène; on peut donc les considérer comme dérivant des acides pseudocumène-sulfoniques 1.3.4.5 et 1.3.4.2.

Quant à l'amide fusible à 187°, traitée par l'acide chlorhydrique à 170°, elle fournit la tétraméthylbenzine 1.2.3.4, le *préhnitol*.

Le *préhnitol* fond à — 4° et bout à 204°.

Le *dibromopréhnitol* $C^{10}H^{12}Br^2$, obtenu par l'action du brome en présence de l'iode sur le carbure, cristallise en longs prismes incolores, fusibles à 210°.

Le *dinitropréhnitol* $C^{10}H^{12}(AzO^2)^2$ s'obtient en traitant le carbure à froid par le mélange nitrosulfurique; il forme des prismes jaunâtres, fusibles à 178°.

L'*acide préhnitolsulfonique* $C^{10}H^{13}(SO^3H)$ se prépare par dissolution du carbure dans l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire, et précipitation par l'eau; il se présente en aiguilles peu solubles. Le *sel de baryum* $(C^{10}H^{13}.SO^3)^2Ba$ est peu soluble dans l'eau bouillante; le *sel de sodium* $C^{10}H^{13}.SO^3Na + H^2O$ cristallise en lamelles; l'*amide* $C^{10}H^{13}.SO^3AzH^2$ se présente en prismes fusibles à 187°.

L'*acide préhnitylique* $C^6H^2(CH^3)^3_{(1,2,3)}(CO^2H)_{(4)}$ prend naissance lorsqu'on chauffe pendant douze heures dans un appareil à reflux un mélange de préhnitol et d'acide nitrique ($D = 1,4$) dilué de 4 volumes d'eau. Purifié par distillation dans un courant de vapeur d'eau et cristallisation dans l'alcool, il se présente en longs prismes brillants, fusibles à 167°, 5.

Le *sel de calcium* $(C^{10}H^{11}O^2)^2Ca (+ 4H^2O ?)$ cristallise en prismes peu solubles dans l'eau. Par distillation avec un excès de chaux, il fournit de l'hémellithol bouillant vers 170°.

Le préhnitol a été cherché vainement parmi les carbures du goudron de houille, ainsi que parmi les produits de la méthylation des xylènes en présence du chlorure d'aluminium.

La pentaméthylbenzine se convertit encore plus rapidement que le durool en un mélange de carbures différents, par l'action de l'acide sulfurique; elle donne notamment de l'isodurool et un carbure fusible à 165°, distillable dans le vide et qui paraît être un méthylantracène.

Lorsqu'on traite le durool pulvérisé par l'acide sulfurique aussi

chargé que possible en anhydride, en évitant toute élévation de température, on le convertit en acide *duroldisulfonique*; celui-ci peut être précipité par la glace du produit de la réaction; il est plus stable que le dérivé monosulfonique et n'est pas attaqué à froid par l'acide sulfurique concentré; soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, il régénère le durol.

L'amide $C^{10}H^{12}(SO^2.AzH^2)^2$ forme des cristaux microscopiques, fusibles au-dessus de 310° , peu solubles dans l'alcool bouillant. Chauffée à 170° avec l'acide chlorhydrique, elle donne de l'acide sulfurique, de l'ammoniaque et du durol.

AD. F.

Contribution à l'étude de l'hydroquinone et de l'acide formique; F. MYLIUS (*D. Ch. G.*, t. 19, p. 999-1009). — Si l'on chauffe à 250° pendant 3 à 4 heures un mélange d'hydroquinone avec le double de son poids d'acide formique cristallisable, on observe à l'ouverture des tubes un fort dégagement d'oxyde de carbone, et l'on obtient des aiguilles incolores et brillantes, qui se décomposent en hydroquinone et oxyde de carbone par l'action de l'eau froide, de l'alcool, de l'éther, de l'ammoniaque, de la soude, de l'acide sulfurique concentré, et même de l'acide formique; ce composé fond à 170° en se dédoublant de même en oxyde de carbone et hydroquinone.

Cette instabilité extrême et la formation d'oxyde de carbone par la destruction de ce composé font immédiatement abandonner l'hypothèse qu'il pourrait être un éther formique. Dans l'hypothèse qu'il pourrait être un produit d'addition de l'oxyde de carbone et de l'hydroquinone, plus ou moins analogue à la combinaison que forme l'hémoglobine, l'auteur a cherché à la reproduire par l'action directe de l'oxyde de carbone sur l'hydroquinone: toutes les tentatives sont demeurées infructueuses.

La réaction suivante démontre en outre que le composé en question ne renferme pas le radical formyle: traité par l'aniline, il fournit non de la méthényldiphényldiamine, mais le produit d'addition $C^6H^6O^2 + 2C^6H^7Az$ que l'on obtient également par l'action de l'aniline sur l'hydroquinone elle-même.

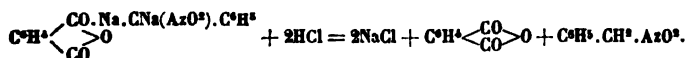
Si, au lieu d'opérer la réaction en tubes scellés, on se contente de dissoudre à chaud l'hydroquinone dans l'acide formique cristallisable, on obtient par le refroidissement de beaux cristaux incolores, ayant pour composition $4C^6H^6O^2 + CH^2O^2$. Ce composé fond vers 60° en perdant son acide formique. L'eau, ainsi que les alcalis, lui font subir la même décomposition. L'auteur lui donne le nom d'*acide hydroquinone-formique*.

L'existence de cet acide hydroquinone-formique a conduit l'auteur à supposer que le produit qui prend naissance par l'action de l'acide formique sur l'hydroquinone à 250° pourrait être un *anhydride* de l'acide hydroquinone-formique $2(4\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^2 + \text{CH}^2\text{O}^2) - \text{H}^2\text{O}$, mélangé d'une certaine quantité d'acide hydroquinone-formique. Cette hypothèse paraît justifiée par une analyse attentive du produit.

Parallèlement à l'acide hydroquinone-formique, l'auteur a pu préparer un *acide hydroquinone-cyanhydrique* $(\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^2)^3.\text{CAzH}$ en chauffant à 100° en tube scellé un mélange d'hydroquinone et d'acide cyanhydrique anhydre. Ce composé se présente en aiguilles incolores : il se dédouble en acide cyanhydrique et hydroquinone par l'action de l'eau froide, ainsi que par l'action de la chaleur.

AD. F.

Recherches sur le phénylnitrométhane; S. GABRIEL et M. KOPPE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1145). — On a démontré dans un mémoire antérieur (*Bull.*, t. 46, p. 23) que le dérivé sodique du nitrobenzalphtalide se décompose par les acides avec formation de phénylnitrométhane, suivant l'équation



Le phénylnitrométhane, chauffé pendant deux heures à 150° avec de l'acide chlorhydrique, donne de l'hydroxylamine et de l'acide benzoïque.

Une solution alcoolique du dérivé sodique du nitrobenzalphtalide, traitée à la température du bain-marie par l'eau de brome, fournit un liquide huileux, volatil avec la vapeur d'eau et soluble dans l'éther, qui constitue le *phényldibromonitrométhane* $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CBr}^2(\text{AzO}^2)$.

En remplaçant dans cette préparation le brome par l'iode, on obtient un composé qui cristallise en aiguilles fusibles à 114°, répondant à la formule $(\text{C}^7\text{H}^5\text{AzO})^2$. Ce corps se transforme en cyanate de phényle quand on cherche à déterminer sa densité de vapeur. Il paraît identique avec le produit obtenu par Koreff (*D. ch. G.*, t. 19, p. 183) en oxydant le diphenylglyoxime par le ferricyanure de potassium ; on sait que cet auteur lui attribue la formule $(\text{C}^7\text{H}^5\text{AzO})^2$

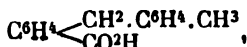
et la structure $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C} = \text{AzO} \\ \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C} = \text{AzO} \end{array}$.

AD. F.

Réduction et condensation des homologues de l'acide benzoyle-benzoïque; L. GRESLY (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 224, p. 234 à 241). — L'auteur a préparé le *p.-cré-*

syphthalide $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CH} - \text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \\ \text{CO} > \text{O} \end{matrix}$ en partant de l'acide *p.-crésyl-*

phthaloylique de MM. Friedel et Crafts $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$, qu'il a traité par le zinc et HCl. Cet crésylphthalide cristallise en aiguilles aplaties, fusibles à 129°, peu solubles dans l'alcool froid. En réduisant le même acide par la poudre de zinc et l'ammoniaque, on obtient l'acide *p.-méthyle-o.-benzyle-benzoïque*



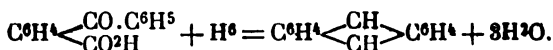
qui cristallise en aiguilles fusibles à 133°, 5-134°, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine. Son sel d'ammonium cristallise en petites aiguilles blanches.

Métaxylphthalide $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CH} - \text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2 \text{ (1 et 3)} \\ \text{CO} > \text{O} \end{matrix}$ et acide *m.-*

diméthyle-o.-benzylbenzoïque $(\text{CH}^3)^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{CO}^2\text{H}$. — On les obtient de même par l'acide xylène-phthaloylique. Le premier cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles qui fondent à 83-84°. Le second fond à 157-158°, et cristallise en aiguilles; son sel d'ammonium est en lamelles soyeuses; le sel de baryum est peu soluble et renferme 1 molécule H^2O .

Le *mésityle-phthalide* (aiguilles grosses et courtes, fusibles à 163-164°) et l'acide *triméthyle-o.-benzylbenzoïque* (fines aiguilles fusibles à 221°), se produisent de même à l'aide de l'acide mésitylène-phthaloylique (t. 33, p. 18).

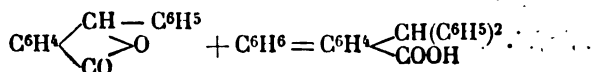
Lorsqu'on chauffe les acides phthaloyliques avec de la poudre de zinc, ils fournissent l'anthracène ou ses homologues; ainsi l'acide *p.-crésylphthaloylique* donne le β -méthylantracène et l'acide phénylphthaloylique, ou α -benzoyle-benzoïque l'anthracène :



Transformation des homologues de l'acide α -benzoyle-benzoïque en dérivés de l'antraquinone. — En chauffant à 160-180° l'acide crésylphthaloylique avec SO^4H^2 concentré, on obtient la β -méthylantraquinone, fusible à 175°. Les acides *m-* et *p*-xylène-phthaloyliques conduisent de même à deux diméthylantraquinones, cristallisant en petites aiguilles fusibles, pour la première à 180°, pour la seconde à 118°. La triméthylantraquinone, dérivant de l'acide pseudocumène-phthaloylique, est en petites aiguilles qui fondent à 161°. Si, dans ce dernier cas, on emploie de l'acide sulfurique

fumant, on obtient un *acide diméthylantraquinone-carbonique* $C^{14}H^2O^2(CH^3)^2.CO^2H$ (petites aiguilles fusibles à 230-240°). L'acide benzylebenzoïque est de même oxydé par l'acide sulfurique fumant, et se transforme en anthraquinone. ED. W.

Formation de l'acide triphénylméthane-carbonique par le phénylphtalide; L. GRESLY (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 224, p. 241). — Le phénylphtalide s'unit facilement à la benzine sous l'influence du chlorure d'aluminium



L'acide triphénylméthane-carbonique produit fond à 155-157°, et présente toutes les propriétés de celui qu'a décrit M. Baeyer.

Le p.-crésylphtalide donne de même l'acide *p.-crésyle-diphénylméthane-carbonique* $C^6H^4 \begin{array}{c} \text{CH}(C^6H^5)(C^6H^4.CH^3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}^2H \end{array}$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 154-155°; son sel d'ammonium cristallise en aiguilles; le sel de baryum (avec 2,5H²O) est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. ED. W.

Sur les acides croconique et leuconique; R. NIETZKI et Th. BENCKISER (*D. ch. G.*, t. 10, p. 293). — *Préparation de l'acide croconique.* — Le meilleur procédé pour préparer l'acide croconique consiste à oxyder la *diamidotétra-oxybenzine* de la manière suivante.

On fait bouillir pendant une demi-heure 1 partie de chlorhydrate de diamine, 4 parties de carbonate de potassium, 60 parties d'eau et 3 parties de peroxyde de manganèse précipité. On filtre, on acidifie par l'acide chlorhydrique et on ajoute du chlorure de baryum; le croconate de baryum, peu soluble, se précipite en lamelles d'un jaune d'or. On obtient ainsi en croconate $C^5O^5Ba + 3H^2O$, 80 0/0 du poids du sel de la diamine employé, ce qui correspond à un rendement de 50 0/0 en fonction du poids de l'hydroquinone.

Croconate acide de potassium C^5HKO^5 . — Ce sel a été préparé d'après les anciennes indications de Gmelin; il est d'une couleur plus foncée que le sel neutre $C^5K^2O^5$, et présente un reflet violet.

Sel double C^5KNaO^5 . — On l'obtient cristallisé en lamelles rhombiques, d'un jaune de soufre, en saturant l'acide croconique par un mélange de potasse et de soude caustiques. Il renferme de l'eau de cristallisation, qu'il perd par la dessiccation en devenant rouge foncé.

Action des amines sur l'acide croconique. — En chauffant à 100°

le croconate d'ammonium avec un excès d'ammoniaque aqueuse, le liquide se colore en brun et il ne tarde pas à se séparer des lamelles cuivrées, insolubles dans tous les dissolvants et qui paraissent avoir pour formule $C^5H^3Az^3O^2$; ce corps est probablement un dérivé de l'acide leuconique décrit ci-dessous.

L'aniline réagit sur l'acide croconique, en donnant des corps rouges, qui doivent être envisagés comme des anilides, renfermant 3 groupes $(Az.C^6H^5)''$, qui remplacent 3 atomes d'oxygène. Ces faits parlent en faveur de la nature quinonique de l'acide croconique.

Réduction de l'acide croconique. — L'acide sulfureux, en dissolution aqueuse concentrée, transforme l'acide croconique en *acide hydrocroconique* $C^5H^4O^5$; ce dernier n'a pu être isolé à cause de son extrême oxydabilité.

En employant comme réducteur l'acide iodhydrique ($D. = 17$) on obtient un *hydrure* de l'acide croconique (décrit par Lerch sous le nom d'acide hydrocroconique), dont le sel de baryum est soluble dans l'acide acétique et dans l'acide chlorhydrique étendu; le croconate de baryum est insoluble dans ces réactifs.

Les auteurs sont portés à admettre que l'acide croconique renferme des groupes $(CO)'$ et que l'hydrure obtenu par HI est un dérivé analogue à la *pinacone*.

Acide thiocroconique $C^5H^2SO^4$. — On sursature d'hydrogène sulfuré une dissolution concentrée et chaude de croconate de potassium additionnée de 2 molécules d'acide chlorhydrique. On sature par la potasse caustique, et on ajoute de l'alcool avec précaution; il se sépare de longues aiguilles d'un rouge grenat, à reflets verdâtres, constituées par un mélange de croconate et de thiocroconate de potassium. On dissout dans l'eau, on acidifie par l'acide chlorhydrique et on précipite par le chlorure de baryum l'acide croconique à l'état de sol barytique insoluble; en saturant la liqueur acide filtrée par l'acétate de sodium, il se sépare des flocons d'un jaune brun, constitués par le *thiocroconate de baryum*; au bout de peu de temps, ces flocons se transforment en lamelles à reflets violets.

Acide leuconique $C^5H^4O^9$. — On ajoute de l'acide croconique pur finement pulvérisé à 6-8 parties d'acide nitrique ($D. = 1,36$) fortement refroidi avec de la glace; il se dégage AzO , et au bout de quelque temps, le liquide se prend en un magma de fines aiguilles incolores. On filtre, on lave à l'alcool éthéré et finalement à l'éther. L'acide leuconique est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther. Les réducteurs le

transforment aisément en acide croconique et en acide hydrocroconique. Il renferme 1 molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd par une dessiccation à 100°.

Une dissolution d'acide leuconique, additionnée d'une dissolution de carbonate de potassium ou de sodium, se colore en rouge pourpre; toutefois, le liquide se décolore immédiatement et il se forme un précipité jaunâtre. Ce précipité, traité par l'acide sulfureux, ne régénère en aucune façon l'acide croconique.

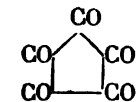
Les propriétés de l'acide leuconique rappellent beaucoup celles du *triquinoyle* décrit récemment par les auteurs (*Bull.*, t. 45, p. 674). L'acide leuconique aurait, d'après cela, pour formule $C^5O^8 + 4H^2O$.

Le corps décrit plus haut, et obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'acide croconique, est probablement la *triimide* de l'acide leuconique anhydre, soit $C^5(AzH)^3O^2$.

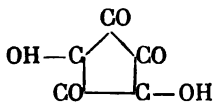
Action de l'hydroxylamine sur les acides croconique et leuconique. — Si on ajoute un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine à une dissolution aqueuse de croconate de potassium, additionnée d'acide chlorhydrique et que l'on chauffe le liquide, il ne tarde pas à se séparer un précipité d'un jaune rougeâtre. On le redissout à froid dans le carbonate de sodium; en faisant passer à travers la liqueur un courant d'acide carbonique, on obtient un précipité; on filtre, on le redissout dans la soude caustique, on reprécipite par l'acide carbonique et on répète plusieurs fois cette opération. La substance obtenue déflagre à 172° sans fondre; c'est un dérivé de l'acide leuconique qui renferme 5 atomes d'azote; sa formule est $C^5(AzOH)^5$. L'existence de ce corps prouve en faveur de la formule C^5O^8 pour l'acide leuconique. Cet oxime, dissous dans la potasse caustique et additionné d'alcool, fournit des flocons bruns très explosifs, d'un sel de potassium $C^5H^3K^2O^8Az^5$.

Dans l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'acide croconique, il se forme en outre un corps soluble dans le bicarbonate de sodium, qui n'a pu être isolé à l'état de pureté et qui est probablement le *trioxime* de l'acide croconique $C^3(AzOH)^3(OH)^2$.

Constitution des acides croconique et leuconique. — En se basant sur les recherches mentionnées dans les pages précédentes, l'auteur attribue à ces deux corps les formules de structure suivantes :



Acide leuconique.



Acide croconique.

Nous renvoyons, pour la discussion de ces formules, au mémoire original. G. DE B.

Sur la métanitrodiméthylaniline, la métanitro-diéthylaniline et leurs produits de réduction; A. GRÖLL (*D. ch. G.*, t. 10, p. 198). — *Métanitrodiméthylaniline* $C^6H^4(AzO^2)_{(3)} \left(Az \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} \right)_{(1)}$. — On dissout 200 grammes de

diméthylaniline dans 4,000 grammes d'acide sulfurique à 66° Bé, et on ajoute à la dissolution un mélange de 193 grammes d'acide nitrique à 38° Bé et de 600 grammes d'acide sulfurique. On a soin que la température ne s'élève jamais au-dessus de 5°. On laisse reposer pendant quatre à six heures, et on verse dans 10 litres d'eau glacée; la p.-nitrodiméthylaniline se sépare; on filtre et on ajoute du carbonate de sodium; une nouvelle quantité de p.-nitrodiméthylaniline se sépare, et à un certain moment le liquide commence à précipiter en rouge; on filtre de nouveau et on neutralise complètement par le carbonate; il se précipite de la métanitrodiméthylaniline mélangée de sulfate de sodium. On épuise par l'alcool et on purifie le dérivé métanitré par cristallisation. On obtient ainsi des prismes rouges, volumineux, fusibles à 60-61° et distillant à 280-285°. Le rendement en métanitrodiméthylaniline atteint 80-85 0/0 du poids de la diméthylaniline employée.

Métanitrodiéthylaniline. — On opère comme précédemment, en remplaçant l'aniline diméthylée par la diéthylaniline.

Le dérivé métanitré est liquide, d'un jaune foncé, et distille à 288-290°.

Méta-amidodiméthylaniline (diméthylmétaphénylènediamine) $C^6H^4 \begin{smallmatrix} AzH^2 \\ \diagdown \\ Az(CH^3)_2 \end{smallmatrix}$. — On réduit le dérivé nitré au bain-marie par le fer et l'acide chlorhydrique. On précipite le fer par NaOH, on filtre, on lave à l'eau bouillante le précipité d'oxyde de fer et on épuise par l'éther les liquides filtrés. On dessèche sur du chlorure de calcium, on évapore l'éther et on distille le résidu dans un courant d'hydrogène. L'amine passe sous la forme d'une huile se colorant rapidement à l'air, et bouillant à 268-270°, sous la pression de 740 millimètres. Sa densité est de 0,995 à 25°. Cette base fournit des sels bien cristallisés; avec l'acide nitreux, elle fournit une matière colorante analogue au brun Bismarck; le chlorure de diazobenzine la transforme en une chrysoidine diméthylée, qui donne en teinture des nuances plus rougeâtres que la chrysoidine ordinaire

Méta-amidodiéthylaniline (*diéthylmétaphénylènediamine*). — Isolé comme la substance précédente, ce corps se présente sous la forme d'une huile jaunâtre, bouillant à 276-278°, et jouissant de propriétés analogues à celles de l'amine diméthylée. G. DE B.

Sur l'éthylparaphénylènediamine, W. SCHWEITZER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 149). — On chauffe pendant trois à quatre heures, à 100-110° en tube scellé, 14 parties de p.-nitraniline, 11 parties de bromure d'éthyle et 6 parties de KOH dissoute dans l'alcool. On verse dans l'eau, on filtre et on reprend le résidu par une petite quantité d'alcool bouillant. Par refroidissement, la p.-nitro-éthylaniline cristallise en aiguilles jaunes de soufre, fusibles à 96°, à reflets violet-bleu. On réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, on ajoute un léger excès de potasse et on épuise par l'éther. On évapore l'éther, on transforme la base en chlorhydrate et on purifie ce dernier par cristallisation; on obtient des lamelles nacrées qui, décomposées par KOH, fournissent la base libre; on la distille dans un courant d'hydrogène. L'éthylparaphénylènediamine constitue une huile d'un jaune clair, bouillant à 261-262°, sous la pression de 746 millimètres; elle est soluble dans la benzine, l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau et la potasse étendue. Oxydée en présence de phénols, elle fournit des matières colorantes appartenant à la classe de l'*indophénol*. On obtient notamment avec le phénol ordinaire ou l' α -naphтол une poudre d'un bleu foncé, teignant la soie sur bain de vieux savon en bleu foncé. Le β -naphтол donne une nuance plus rougeâtre, la résorcine un bleu noir. G. DE B.

Action de la bromacétophénone sur la phénylhydrazine, O. HESS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 232, p. 234-236). — Le monobromacétophénone (1 mol.) réagit vivement sur la phénylhydrazine (2 mol.), en solution alcoolique, à la température de 0°. Il se dépose des aiguilles jaunes, soyeuses, fusibles à 137°, ayant pour formule $C^{14}H^{12}Az^2$. Ce corps est très soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther acétique; peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther de pétrole. Les acides minéraux le décomposent immédiatement. AD. F.

Sur quelques combinaisons de la phénylhydrazine, M. PICKEL (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 232, p. 228-234). —

Benzophénone-phénylhydrazine (C^6H^5) $_2$ C.Az ^{2} H.C ^{6} H ^{5} . — Aiguilles incolores et brillantes, fusibles à 137°, obtenues en chauffant au bain-marie un mélange d'alcool, de benzophénone et de phényl-

hydrazine. L'acide chlorhydrique à 20 0/0 la dédouble à chaud en ses deux générateurs.

Benzoïne-phénylhydrazine $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C} - \text{Az}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C} - \text{H} \cdot \text{OH} \end{array}$. — Même pré-

paration. Aiguilles fusibles à 155°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther, le chloroforme.

Benzyle-phénylhydrazine $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{Az}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{Az}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \end{array}$. — Fines aiguilles

fusibles à 225°, obtenues par l'action du chlorhydrate de phénylhydrazine sur une solution alcoolique de benzyle à la température du bain-marie.

Glyoxaldiphénylhydrazine $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{Az}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{Az}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \end{array}$. — On chauffe dou-

cement du chlorhydrate de phénylhydrazine avec du glyoxal ou avec la combinaison bisulfite de ce corps, en présence d'une solution aqueuse d'acétate de sodium. On obtient des aiguilles ou des lamelles qui fondent à 169-170° et se décomposent à une température un peu plus élevée.

Ce corps fonctionne comme base monacide. Le *chlorhydrate* $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{Az}^4\text{HCl}$ fond à 155-156° et se dissocie par l'eau. Le *sulfate* forme des cristaux rougeâtres.

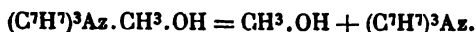
Nitrobenzylidène-phénylhydrazine $\text{AzO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{Az}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}_5$. — Les trois aldéhydes benzoïques mononitrées s'unissent avec la phénylhydrazine pour fournir des combinaisons cristallisées; le dérivé ortho fond à 153°; le méta à 121°; le para à 155°.

Phtalylphénylhydrazine $\text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{C}^2\text{O}^2 \cdot \text{Az}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}_5$. — Préparé au moyen du chlorure de phtalyle et de la phénylhydrazine, ce corps se présente en aiguilles jaunes, fusibles à 178°, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool chaud, la benzine, le chloroforme.

AD. F.

Sur quelques dérivés de la tribenzylamine ;
A. MARQUARDT (*D. ch. G.*, t. 10, p. 1027). — *Iodure de tribenzylméthylammonium* $(\text{C}^7\text{H}_7)^3\text{AzCH}^3\text{I}$. — Aiguilles blanches fusibles à 184°, obtenues par l'action de l'iodure de méthyle sur la tribenzylamine à 100°. Ce composé est assez soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Traité à chaud par l'eau et l'oxyde d'argent, il fournit l'*hydrate* correspondant, $(\text{C}^7\text{H}_7)^3\text{Az} \cdot \text{CH}^3\text{OH}$, masse cristalline blanche, assez soluble dans l'eau, mais non déliquescence.
 Le *chloroplatinate* $[(\text{C}^7\text{H}_7)^3\text{Az} \cdot \text{CH}^3\text{Cl}]^3\text{PtCl}^4$ fond à 197° et est insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool.

L'hydrate de tribenzylméthylammonium se décompose par la chaleur suivant l'équation



Si l'on chauffe pendant longtemps à 150° un mélange de tribenzylamine et d'iodure de méthyle, on obtient la réaction



Iodure de tribenzyléthylammonium $(C^7H^7)^3Az.C^2H^5I$. — Même préparation que pour le dérivé méthylé. Cristaux incolores, fusibles à 190°. Si l'on opère à haute température et en présence d'un excès d'iodure d'éthyle, il se produit de l'iodure de benzyle.

Iodure de tribenzyl-isopropylammonium $(C^7H^7)^3Az.C^3H^7I$. — On opère à 120°. Aiguilles fusibles à 170°.

L'iodure de propyle normal ne fournit pas d'iodure de tribenzylpropylammonium; il ne donne qu'un mélange d'iodures de tétrapropylammonium et de benzyltripropylammonium, difficiles à séparer l'un de l'autre.

Tribenzylamine et chlorure de benzyle. — Ces deux corps sont sans action l'un sur l'autre à 100°. Si l'on chauffe jusqu'à 150°, il se produit de l'acide chlorhydrique, qui décompose partiellement la tribenzylamine avec formation de chlorhydrate de dibenzylamine.

Trinitrotribenzylamine $[C^7H^5(AzO^3)]^3Az$. — On dissout à froid la tribenzylamine (1 p.) dans un mélange d'acides nitrique (2 p.) et sulfurique (5 p.), puis on précipite par l'eau glacée : le précipité, épuisé par l'alcool bouillant, abandonne à l'acide acétique cristallisable la trinitrotribenzylamine sous la forme de cristaux incolores, fusibles à 159°, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. AD. r.

Contribution à l'étude de la triphénylarsine;
B. PHILIPS (*D. ch. G.*, t. 10, p. 1031). — *Hydrate de triphénylarsine* $(C^6H^5)^3Az(OH)^2$. — On dissout l'arsine (20 g.) dans un excès d'acide acétique cristallisable; on ajoute peu à peu du brome (14 g.) en refroidissant, et on verse la solution dans la soude concentrée. On fait bouillir pendant quelque temps : l'hydrate se dépose par le refroidissement en cristaux brunâtres, qu'on purifie par dissolution dans l'alcool et traitement à la soude alcoolique. On obtient finalement des cristaux présentant les propriétés indiquées par Michaelis et La Coste. (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 201, p. 240.)

Traité par l'hydrogène sulfuré, cet hydrate se convertit en sulfure. L'hydrogène naissant développé au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique le ramène à l'état d'arsine.

Nitrate d'oxyde de triphénylarsine (C^6H^5) ^{3} As(OH)(AzO ^{3}). — On l'obtient en traitant une solution aqueuse d'hydrate de triphénylarsine par l'acide nitrique. Il forme des cristaux solubles dans l'alcool et fusibles à 84°.

Oxyde de trinitrotriphénylarsine (C^6H^4 .AzO ^{3}) ^{3} AsO. — On dissout l'hydrate de triphénylarsine (10 g.) dans un mélange refroidi à 0° d'acide nitrique (20 g.) et sulfurique (50 g.) ; on précipite par l'eau glacée ; on épuise le précipité par l'alcool bouillant et on le fait ensuite cristalliser dans l'acide acétique. On obtient finalement des cristaux presque incolores, fusibles à 254°, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, et détonant par la chaleur.

Triamidotriphénylarsine (C^6H^4 .AzH ^{2}) ^{3} As. — On traite une solution acétique du dérivé nitré précédent par l'étain et l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne précipite plus par l'eau. On étend d'eau, on précipite par la soude, on redissout dans l'acide chlorhydrique, on traite par l'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau et on précipite enfin par la soude. Après cristallisation dans l'alcool, on obtient finalement une masse incolore, fusible à 176°.

Le *chlorhydrate* (C^6H^4 .AzH ^{2} .HCl) ^{3} As forme des cristaux rougeâtres, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* (C^6H^4 .AzH ^{2} .HCl) ^{3} As ^{2} (PtCl ^{4}) ^{3} est insoluble dans l'eau froide.

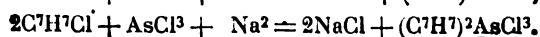
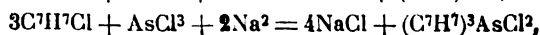
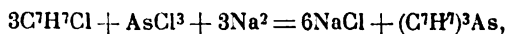
Le *dérivé acétylé* (C^6H^4 .AzH.C ^{2} H ^{3} O) ^{3} As forme des cristaux fusibles à 230°, très peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'acide acétique cristallisable.

Le *dérivé bromé* (C^6H^2 Br ^{2} .AzH ^{2}) ^{3} As se précipite par l'addition d'eau de brome à une solution du chlorhydrate.

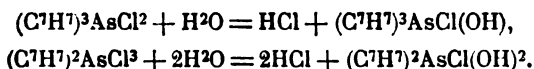
AD. F.

Sur les combinaisons benzylarsiniques; A. MICHAELIS et U. PAETOW (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 223, p. 60-93).

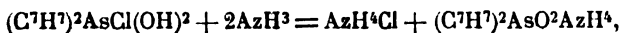
— *Préparation des combinaisons benzylarsiniques.* — On mélange 100 grammes de chlorure de benzyle avec 72 grammes de trichlorure d'arsenic et 500 centimètres cubes d'éther anhydre; on ajoute 50 grammes de sodium en petits morceaux et 5 centimètres cubes d'éther acétique anhydre, et on abandonne le tout dans un appareil à reflux. Il se fait une vive réaction dont les produits sont : la tri-benzylarsine, le trichlorure de dibenzylarsine, et le dichlorure de tribenzylarsine, conformément aux équations :



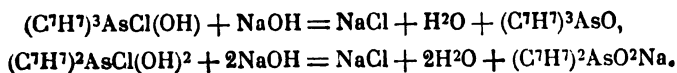
La réaction terminée, on filtre, et on distille l'éther : le résidu se prend en une masse poisseuse, ayant la consistance du miel. On reprend ce résidu par l'alcool, qui laisse à l'état insoluble la tribenzylarsine et une partie du trichlorure de dibenzylarsine, en transformant ce dernier corps en un oxychlorure de la formule $(C^7H^7)^3AsCl(OH)^2$, tandis que le dichlorure de tribenzylarsine se dissout à l'état d'oxychlorure $(C^7H^7)^3AsCl(OH)$, ainsi que le reste de l'oxychlorure de dibenzylarsine. Les réactions accomplies dans ce traitement par l'alcool s'expriment par les équations :



On sépare la tribenzylarsine de l'oxychlorure de dibenzylarsine en soumettant leur mélange à quelques cristallisations dans l'alcool ammoniacal bouillant : la tribenzylarsine cristallise par le refroidissement, et il reste en solution le sel ammoniacal de l'acide dibenzylarsinique, formé d'après l'équation :



Quant au mélange d'oxychlorures de tribenzylarsine et de dibenzylarsine, on concentre leur solution alcoolique et on la précipite par l'éther ; après cette première purification, on fait bouillir le mélange avec de la soude diluée : l'oxychlorure de dibenzylarsine se transforme en dibenzylarsinate de sodium qui reste en solution, et l'oxychlorure de tribenzylarsine se convertit en oxyde de tribenzylarsine, presque insoluble dans les alcalis. Ces deux dernières réactions s'expriment par les équations :



On obtient en définitive dans cette préparation compliquée : 15-20 grammes de tribenzylarsine, 10 grammes d'acide dibenzylarsinique et 5-7 grammes d'oxyde de tribenzylarsine.

TRIBENZYLARSINE. — Ce corps cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 104° , appartenant au système clinorhombique. Très soluble dans l'éther, la benzine, l'acide acétique, elle est insoluble dans l'eau et ne peut être distillée sans décomposition. Elle s'unit directement avec les iodures alcooliques, le chlore, le brome, l'iode. Les oxydants (acide nitrique dilué et bouillant) le transforment en un mélange d'acides benzoïque et arsénique.

Une solution étherée de tribenzylarsine fournit par le chlorure mercurique un précipité blanc qui cristallise dans l'alcool en fines

aiguilles fusibles à 159° et ayant pour formule $(C^7H^7)^3As.HgCl^2$. Ce composé se dédouble par ébullition avec la potasse en donnant de l'oxyde mercurique et de la tribenzylarsine.

Oxyde de tribenzylarsine $(C^7H^7)^3AsO$. — On a vu plus haut la préparation de ce composé. Il cristallise en prismes fusibles à $219-220^{\circ}$ et paraissant appartenir au type orthorhombique. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'acide nitrique, peu soluble dans l'eau froide, l'éther, la benzine. Il donne avec les acides chlorhydrique et nitrique des combinaisons insolubles dans l'eau. Traité par le phosphore et l'acide iodhydrique, il donne de l'iodure de tétrabenzylarsonium; le zinc et l'acide chlorhydrique le convertissent en tribenzylarsine.

Oxychlorure de tribenzylarsine $(C^7H^7)^3AsCl(OH)$. — Il se présente en cristaux fusibles à $162-163^{\circ}$. On peut l'obtenir par l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur l'oxyde de tribenzylarsine.

Oxybromure de tribenzylarsine $(C^7H^7)^3AsBr(OH)$. — Grandes lamelles fusibles à $128-129^{\circ}$, paraissant orthorhombiques.

Iodure de tribenzylarsine $(C^7H^7)^3AsI^2$. — Préparé par l'action de l'acide iodhydrique en excès sur une solution alcoolique d'oxyde de tribenzylarsine, ce corps forme des cristaux rougeâtres fusibles à 95° .

Oxy-iodure de tribenzylarsine $(C^7H^7)^3AsI(OH)$. — Il se produit quand on soumet le précédent à plusieurs cristallisations dans l'alcool, et forme des lamelles incolores fusibles à 78° .

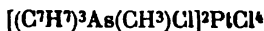
Oxynitrate de tribenzylarsine $(C^7H^7)^3As(OH)(AzO^3)$. — Fines aiguilles blanches, fusibles avec décomposition à 170° , obtenues par l'action de l'acide nitrique sur une solution aqueuse d'oxyde de tribenzylarsine.

Sulfure de tribenzylarsine $(C^7H^7)^3AsS$. — On l'obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution alcoolique de l'oxyde correspondant ou par l'union directe du soufre et de la tribenzylarsine en solution acétique bouillante. Il forme des cristaux orthorhombiques fusibles à $212-214^{\circ}$, insolubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, l'acétone, peu solubles dans l'acide acétique et dans le chloroforme à l'ébullition.

Iodure de tribenzylméthylarsonium $(C^7H^7)^3As(CH^3)I$. — Fines aiguilles fusibles à 143° , obtenues en chauffant à 100° en tube scellé un mélange d'iodure de méthyle et de tribenzylarsine. Traité par l'oxyde d'argent et l'eau, ce corps donne une solution alcaline qui attire rapidement l'acide carbonique, et qui renferme sans doute l'hydroxyde de tribenzylméthylarsonium $(C^7H^7)^3As(CH^3)(OH)$.

Chlorure de tribenzylméthylarsonium $(C^7H^7)^3As(CH^3)Cl$. — Ai-

guilles blanches fusibles à 201°, obtenues en neutralisant par HCl l'hydroxyde précédent. Le *chloroplatinate* correspondant



fond à 173° et est soluble dans l'acide chlorhydrique.

Iodure de tribenzyléthylarsonium $(C^7H^7)^3As(C^2H^5)I$. — Lamelles blanches fusibles à 148°.

Iodure de tribenzylpropylarsonium $(C^7H^7)^3As(C^3H^7)I$. — Lamelles clinorhombiques fusibles à 145-146°.

Iodure de tribenzylisopropylarsonium $(C^7H^7)^3As(C^3H^7)I$. — Cristaux fusibles à 143°.

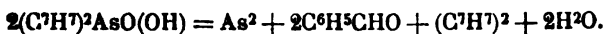
Iodure de tribenzylisoamylarsonium $(C^7H^7)^3As(C^5H^{11})I$. — Longs cristaux prismatiques fusibles à 146°.

Chlorure de tétrabenzylarsonium $(C^7H^7)^4AsCl + H^2O$. — On l'obtient en chauffant pendant trois heures à 170-175° la tribenzylarsine avec du chlorure de benzyle; il cristallise dans le système triclinique et fond à 160°. Le *chloroplatinate* $[(C^7H^7)^4AsCl]^2PtCl^4$ est insoluble dans l'alcool et dans l'eau.

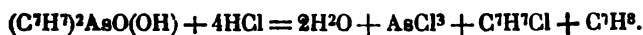
Bromure de tétrabenzylarsonium $(C^7H^7)^4AsBr + H^2O$. — Fines aiguilles fusibles à 173°, préparées par double décomposition entre le bromure de potassium et le chlorure précédent.

Iodure de tétrabenzylarsonium $(C^7H^7)^4AsI$. — On l'obtient soit au moyen du chlorure de tétrabenzylarsonium et de l'iodure de potassium, soit au moyen de l'oxyde de tribenzylarsine et de l'acide iodhydrique en présence de phosphore. Aiguilles fusibles à 168°. Traité en solution alcoolique par la teinture d'iode, ce composé fournit un *periodure* $(C^7H^7)^4AsI^3$, en lamelles rouges et brillantes, fusibles à 149-150°. Traité par l'oxyde d'argent et l'eau, l'iodure de tétrabenzylarsonium se convertit en *hydroxyde* $(C^7H^7)^4As(OH)$, sirop fortement alcalin.

ACIDE DIBENZYLARSINIQUE $(C^7H^7)^2AsO(OH)$. — Ce corps cristallise dans l'alcool en lamelles nacrées, fusibles à 210°, peu solubles dans l'eau, l'éther, la benzine, l'acétone. Il se décompose à haute température en arsenic, dibenzyle et aldéhyde benzoïque, d'après l'équation :



Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il se décompose suivant l'équation :



L'acide nitrique dilué est sans action sur lui; l'acide concentré

le transforme en acides benzoïque et arsénique; l'acide fumant donne à froid des produits de substitution et le détruit à chaud.

Traité en solution alcoolique par le zinc et l'acide chlorhydrique, l'acide dibenzylarsinique fournit un composé blanc, insoluble dans les alcalis et dans les acides, régénérant à l'air le composé primitif, et qui paraît être le phénylcacodyle $(C^7H^7)^3As - As(C^7H^7)^3$.

Le *dibenzylarsinate de baryum* $[(C^7H^7)^3AsO^3]^2Ba + 8H^2O$ forme de grandes lamelles solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de calcium* $[(C^7H^7)^3AsO^3]^2Ca + 6H^2O$ se présente également en lamelles solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Le *sel d'argent* $(C^7H^7)^3AsO^3Ag$ est un précipité blanc, amorphe, altérable à la lumière, insoluble dans l'alcool et dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique.

Chlorhydrate d'acide dibenzylarsinique $(C^7H^7)^3AsCl(OH)^3$. — Fines aiguilles blanches, fusibles à 128° , obtenues en dissolvant à chaud l'acide dibenzylarsinique dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré.

Bromhydrate d'acide dibenzylarsinique $(C^7H^7)^3AsBr(OH)^3$. — Même préparation; cristaux instables, perdant rapidement du chlorure de benzyle.

Nitrate d'acide dibenzylarsinique $(C^7H^7)^3As(AzO^3)(OH)^3$. — Même préparation; aiguilles soyeuses, fusibles à $128-129^\circ$.

Oxysulphhydrate de dibenzylarsine $(C^7H^7)^3AsO.(SH)$. — On sursature par le gaz sulfhydrique une solution alcaline d'acide dibenzylarsinique, et on précipite ensuite par l'acide chlorhydrique dilué. Lamelles soyeuses, fusibles à $197-199^\circ$.

CHLORURE MONOBENZYLARSINIQUE $C^7H^7AsCl^2$. — On chauffe pendant douze heures à $160-180^\circ$, en tube scellé, un mélange de tribenzylarsine (1 mol.) et de chlorure d'arsenic (6 mol.). Le produit de la réaction est filtré, lavé au chlorure d'arsenic, et distillé dans le vide. On recueille, à 175° , sous 50 millimètres de pression, un liquide huileux ayant la composition ci-dessus. Ce corps a pris naissance suivant l'équation :



Abandonné à l'air, il se décompose en oxychlorure d'arsenic et chlorure de benzyle :



L'eau et les alcalis le dédoublent en acide arsénieux et aldéhyde ou acide benzoïque; le chlore le transforme en chlorure de benzyle et chlorure d'arsenic.

AD. F.

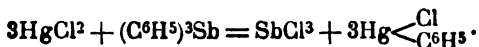
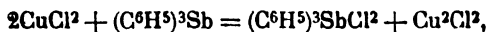
Sur les combinaisons aromatiques de l'antimoine;

A. MICHAELIS et **A. REESE** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 222, p. 39-60). — *Triphénylstibine* $(C^6H^5)_3Sb$. — On abandonne à froid, dans un appareil à reflux, un mélange de chlorure antimonieux (40^{gr}) et de chlorobenzine (40^{gr}) ou de bromobenzine (60^{gr}) dissous dans 4 fois son volume de benzine anhydre, après l'avoir additionné de sodium (50^{gr}) en petits fragments. Il se fait bientôt une vive réaction ; au bout de vingt-quatre heures on chauffe pendant quelque temps pour la terminer. Le liquide filtré et distillé laisse pour résidu un magma cristallin, constitué par un mélange de triphénylstibine, de chlorure de triphénylstibine $(C^6H^5)_3SbCl^2$, de chlorure de diphénylstibine $(C^6H^5)_2SbCl^3$, et d'un peu d'oxyde de triphénylstibine $(C^6H^5)_3SbO$. On épuise ce mélange au bain-marie par l'alcool chargé d'acide chlorhydrique, et on dissout ainsi le chlorure de diphénylstibine; en même temps l'oxyde de triphénylstibine est transformé en chlorure.

On reprend alors le résidu par l'éther de pétrole, qui dissout la triphénylstibine, et on traite cette solution par le chlore, en ayant soin de refroidir; on précipite ainsi du chlorure de triphénylstibine parfaitement pur. Ce composé est enfin dissous dans l'ammoniaque alcoolique, et la solution, traitée par un courant d'hydrogène sulfuré pur, fournit bientôt un dépôt de triphénylstibine; on n'a plus qu'à laver à l'eau et à faire recristalliser dans l'alcool, l'éther, ou l'éther de pétrole.

La triphénylstibine se présente en grandes lamelles incolores, appartenant au système triclinique $a : b : c :: 0,69695 : 1 : 0,88938$. Sa densité à 12° est 1,4998. Elle est très soluble dans l'éther, l'éther de pétrole, l'acide acétique, le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine, moins soluble dans l'alcool et dans l'eau. Elle fond à 48° et bout au-dessus de 360° en se décomposant partiellement.

Elle réduit immédiatement les chlorures cuivrique et mercurique suivant les équations



L'acide nitrique fumant le dissout avec dégagement de chaleur et formation d'un nitrate cristallisé $(C^6H^5)_3Sb(AzO^3)^3$.

Le dichlorure de triphénylstibine $(C^6H^5)_3SbCl^2$ se produit par l'union directe du chlore et de la triphénylstibine. Il se présente en longues aiguilles fusibles à 143°, insolubles dans l'éther de pé-

trole, peu solubles dans l'éther, assez solubles dans l'alcool bouillant, la benzine, le sulfure de carbone. Les alcalis aqueux l'attaquent à peine ; les alcalis alcooliques le transforment en hydroxyde.

Le *dibromure de triphénylstibine* $(C^6H^5)^3SbBr^2$ s'obtient en traitant par le brome une solution éthérée de triphénylstibine. Il forme de grands cristaux brillants ou de larges aiguilles fusibles à 216° , presque insolubles dans l'éther, l'alcool, l'éther de pétrole, très solubles dans l'acide acétique bouillant, la benzine, le sulfure de carbone.

L'*iodure de triphénylstibine* $(C^6H^5)^3SbI^2$ cristallise en lamelles blanches et brillantes fusibles à 153° , insolubles dans l'éther, l'alcool, l'éther de pétrole, très solubles dans la benzine.

L'*hydroxyde* $(C^6H^5)^3Sb(OH)^3$ s'obtient en dissolvant à chaud dans la potasse alcoolique le bromure de triphénylstibine ; on sépare le bromure de potassium qui prend naissance, on traite la solution par l'acide carbonique, on l'évapore à sec ; on reprend le résidu par l'acide acétique cristallisable et on précipite par l'eau. On obtient finalement une poudre blanche, légère, fusible à 212° , très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et dans l'éther de pétrole.

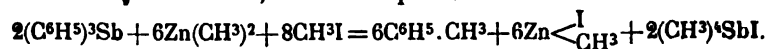
Le *nitrate de triphénylstibine* $(C^6H^5)^3Sb(AzO^3)^3$ s'obtient en dissolvant dans l'acide nitrique la triphénylstibine ou son hydroxyde ; il cristallise en lamelles fusibles à 156° .

Le sulfure de triphénylstibine ne paraît pas exister ; l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydroxyde de triphénylstibine, ou sur des solutions ammoniacales de chlorure, de bromure ou d'iodure ne donne que de la triphénylstibine, avec mise en liberté de soufre.

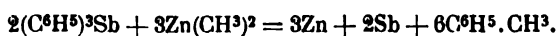
L'iodure de méthyle est sans action sur la triphénylstibine à la température du bain-marie ; mais à $150-200^\circ$, il le transforme en une masse cristalline rouge-brique, qui constitue un polymère de l'iodure de triméthylstibine $(CH^3)^3SbI^2$; il se produit en même temps de l'éthane et de l'iodure de phényle, suivant l'équation



Un mélange de zinc-méthyle et d'iodure de méthyle transforme la triphénylstibine, à la température du bain-marie, en iodure de *tétraméthylstibonium*, suivant l'équation



Le zinc-méthyle seul, à 200° , donne du toluène avec dépôt d'antimoine et de zinc



Combinaisons diphénylantimoniques. — Le chlorure de diphénylstibine (C^6H^5) $_2$ SbCl $_3$ prend naissance en même temps que la triphénylstibine dans l'action du chlorure antimonieux sur la bromobenzine en présence du sodium; il convient, pour augmenter les rendements, de diminuer des deux tiers la proportion de sodium. Le produit de la réaction est évaporé et épuisé par l'alcool chargé d'acide chlorhydrique; la solution alcoolique est évaporée et le résidu soumis à une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique dilué; le liquide laisse enfin déposer par le refroidissement des aiguilles brillantes ayant pour formule (C^6H^5) $_2$ SbCl $_3$ + H $_2$ O. Ce composé est insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool; chauffé avec de l'eau ou avec de l'alcool, il perd de l'acide chlorhydrique.

L'acide diphénylstibique (C^6H^5) $_2$ SbO.OH s'obtient en précipitant par l'ammoniaque une solution alcoolique du chlorure précédent. C'est une poudre blanche, légère, insoluble dans l'eau, l'ammoniaque, le carbonate de sodium, l'alcool, l'éther, soluble dans l'acide acétique et dans la soude. Chauffé brusquement, il fond; mais porté lentement à 250°, il devient infusible, peut-être en se transformant en un anhydride.

AD. F.

Sur les safranines; W. SCHWEITZER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 150). — *α -Éthylsafranine.* — A 700 centimètres cubes d'une dissolution de 10^{gr},4 d'éthylparaphénylènediamine et 12^{gr},7 d'aniline dans l'acide chlorhydrique étendu et l'acide acétique, on ajoute à l'ébullition 400 centimètres cubes d'une dissolution de bichromate de potassium renfermant 40 grammes de ce sel par litre. L'oxydation étant achevée, on sature par un lait de chaux, on filtre et on évapore. Le résidu de l'évaporation est épuisé par l'alcool absolu, qui ne dissout que la matière colorante.

Le chlorhydrate $C^{10}H^{13}(C^6H^5)Az^4.HCl$ forme une poudre cristalline vert bleuâtre, à éclat métallique, très hygroscopique. Il se dissout dans l'eau avec une magnifique couleur rouge rubis. Ses solutions présentent une belle fluorescence d'un vert olive. L' α -éthylsafranine possède les propriétés communes aux safranines; elle fournit des sels cristallins ressemblant au chlorhydrate.

β -Éthylsafranine. — On oxyde par 340 centimètres cubes d'une solution de $K^2Cr^2O^7$ (80^{gr} par litre) un mélange de 10^{gr},8 de paraphénylènediamine, 7^{gr},7 d'aniline et 12^{gr},3 d'éthylaniline dissous dans la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique et ramené à un demi-litre. On l'isole comme l'isomère précédent auquel elle ressemble beaucoup.

L' α -éthylsafranine teint la soie sur bain de vieux savon en rouge violacé ; les nuances réalisées dans les mêmes conditions avec la β -éthylsafranine sont moins nourries et à nuance plus jaune.

G. DE B.

Action de l'aniline sur l'acide dibromosuccinique ; A. BEISSE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1644).—Une solution d'acide dibromosuccinique est transformée à l'ébullition par le bromhydrate d'aniline en *acide bromomaléique*. En abandonnant à froid cet acide avec de la soude suffisamment concentrée, on obtient de l'*acide-anilidomaléique* ou *phénylamidomaléique*, $C^6H^5AzH(C^2H)(CO^2H)^2$, fusible à 192°, et de l'*acide anilido-acrylique* $C^6H^5AzH(C^2H^2)CO^2H$.

J. M.

Acides α -naphtoldisulfonique et α -naphtoltrisulfonique ; A. CLAUS et P. MIELCKE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1182). — Lorsqu'on dissout l' α -naphtol dans cinq fois son poids d'acide sulfurique fumant (à 20 0/0 d'anhydride) et qu'on chauffe ensuite le tout au bain-marie jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne précipite plus par l'eau, on obtient un mélange d'acides α -naphtol-disulfonique et α -naphtoltrisulfonique. Pour séparer ces deux acides, la meilleure méthode consiste à les transformer d'abord en sels de potassium, puis en chlorures (par l'action de PCl_5 sur les sels de potassium). Les chlorures sont faciles à séparer au moyen de l'éther qui ne dissout que le chlorure disulfonique.

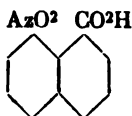
Le *chlorure α -naphtoldisulfonique* est un liquide brunâtre, incristallisable. Chauffé à 170-180° avec 3 molécules de perchlorure de phosphore, il se convertit en une trichloronaphtaline, qui cristallise dans le chloroforme en aiguilles incolores, fusibles à 82° (non corr.). Il résulterait de là pour l'acide α -naphtoldisulfonique lui-même la structure $\alpha_1\text{-}\alpha_2\text{-}\beta$.

Le *chlorure α -naphtoltrisulfonique* cristallise en petites lamelles incolores et brillantes, qui se décomposent avant de fondre. Chauffé à 210° avec 4 molécules de perchlorure de phosphore, il se transforme en une tétrachloronaphtaline fusible à 140° (non corr.), et que l'oxydation par l'acide nitrique ou par l'acide chromique convertit en α -dichloro- α -naphtoquinone C^6H^4 $\begin{matrix} \text{CO-CCl} \\ | \\ \text{CO-CCl} \end{matrix}$, fusible à 189° (non corr.). Il résulte de là pour l'acide α -naphtoltrisulfonique lui-même la structure C^6H^4 $\begin{matrix} \text{C.OH-C.SO}^3\text{H} \\ | \\ \text{C.SO}^3\text{H-C.SO}^3\text{H} \end{matrix}$.

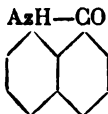
Chauffé pendant sept à huit heures à 250° avec un excès de perchlorure de phosphore, le chlorure α -naphtoltrisulfonique se transforme en perchloronaphtaline.

AD. F.

Recherches sur les acides naphthoïques ; A.-G. EMSTRAND (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1131-1140). — Dans un mémoire antérieur (*Bull.*, t. 45, p. 621), l'auteur a décrit un acide mononitronaphtoïque fusible à 215° et ayant pour constitution



La réduction de ce composé, au moyen du sulfate ferreux en solution ammoniacale, fournit l'anhydride d'un acide amidé, ayant pour structure

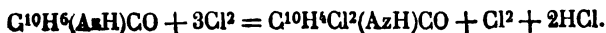
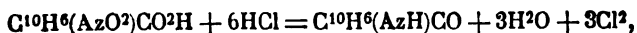


L'auteur avait primitivement décrit ce dérivé sous le nom d'amidonaphtoïde ; il l'appelle aujourd'hui naphlostyryle, pour rappeler son mode de formation, analogue à celui du carbostyryle aux dépens de l'acide α -amido-cinnamique.

Lorsqu'on traite l'acide mononitronaphtoïque fusible à 215° par un mélange refroidi d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant, on obtient une solution qui laisse déposer au bout de quelques heures de la β -trinitronaphtaline $\text{C}^{10}\text{H}^3(\text{AzO}^2)^3$, fusible à 212-213°.

Les eaux mères fournissent, par addition d'eau, un précipité que l'on purifie par dissolution dans l'ammoniaque, précipitation par l'acide chlorhydrique, et cristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient finalement des aiguilles brunâtres, fusibles à 288°, ayant la composition d'un acide trinitronaphtoïque $\text{C}^{10}\text{H}^4(\text{AzO}^2)^3\text{CO}^2\text{H}$.

Lorsqu'on chauffe pendant deux heures à 140-150° en tube scellé un mélange d'acide nitronaphtoïque fusible à 215° et d'acide chlorhydrique fumant, on voit se former de longues aiguilles, d'un jaune d'or qui, après lavage à l'alcool chaud et cristallisation dans l'acide acétique, fondent à 264-265° : ce composé répond à la formule d'un dichloronaphlostyryle $\text{C}^{10}\text{H}^4\text{Cl}^2(\text{AzH}).\text{CO}$. Sa formation peut s'expliquer par les deux équations



Par une longue ébullition avec la soude, le dichloronaphtostyrile se dissout avec formation de l'acide amidé correspondant.

On peut préparer directement ce dichloronaphtostyrile en traitant par le chlore à reflux un mélange d'eau et de naphtostyrile.

Si l'on traite l'acide nitronaphtoïque par l'étain et l'acide chlorhydrique en présence d'alcool à la température du bain-marie, on obtient de petites aiguilles jaunes, fusibles vers 251°, insolubles dans l'ammoniaque et présentant la composition d'un *monochloronaphtostyrile* $C^{10}H^5Cl(AzH)CO$. La formation de ce composé s'explique par l'équation



L'acide monobrom- α -naphtoïque fusible à 246°, et non à 242°, comme l'avait indiqué Haussmann (*Bull.*, t. 28, p. 217), est violemment attaqué par l'acide nitrique fumant, qui le convertit en acide *monobromo-mononitro- α -naphtoïque* $C^{10}H^5Br(AzO^2)CO^2H$, fusible à 260°. On purifie ce dernier acide par dissolution dans l'ammoniaque, précipitation par l'acide chlorhydrique et cristallisation dans l'alcool.

Traité par le sulfate ferreux en solution ammoniacale, cet acide donne un dérivé amidé que l'ébullition avec l'alcool convertit en *monobromonaphtostyrile* $C^{10}H^5Br(AzH)CO$, fusible à 257°.

Le *dibromonaphtostyrile* $C^{10}H^4Br^2(AzH)CO$ prend naissance par l'action prolongée du brome en excès sur un mélange de naphtostyrile et d'eau à la température du bain-marie. Il cristallise en aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 268-270°.

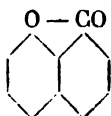
L'*acétonaphtostyrile* $C^{10}H^6(AzC^2H^3O)CO$ s'obtient en chauffant au bain-marie l'acide amidonaphtoïque avec un excès d'anhydride acétique ; il cristallise dans l'alcool en longues et fines aiguilles, fusibles à 125°.

Le *dibromacétonaphtostyrile* $C^{10}H^4Br^2Az(C^2H^3O)CO$, préparé en chauffant pendant cinq heures à l'ébullition un mélange d'anhydride acétique et de dibromonaphtostyrile, cristallise en petites aiguilles jaunes, fusibles à 185°.

L'acide *oxy- α -naphtoïque* $C^{10}H^6(OH)CO^2H$ peut être obtenu, soit en traitant par l'acide nitreux à 0° un mélange d'eau, d'acide nitrique et d'acide amidonaphtoïque, soit en traitant une solution potassique d'acide amidonaphtoïque par le nitrite de potassium et l'acide sulfurique : le composé diazoïque qui prend ainsi naissance se détruit à la température du bain-marie avec dégagement d'azote et formation de fines aiguilles incolores, que l'on dissout dans la potasse faible à la température du bain-marie ; l'addition d'acide

chlorhydrique à la solution alcaline en précipite l'acide oxy- α -naphtoïque en fines aiguilles fusibles à 169°, très solubles dans l'alcool, l'eau et l'éther. Le sel de calcium est très soluble dans l'eau.

Chauffé à son point de fusion, l'acide oxy- α -naphtoïque se convertit partiellement en *naphtolactone*

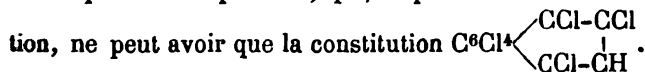


purifiée par cristallisation dans l'alcool faible, cette lactone cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 108°.

Traitée par le brome en solution sulfocarbonique, la naphtolactone fournit un *dérivé monobromé* $C^{10}H^5BrO.CO$, qui cristallise en petites aiguilles blanches, fusibles à 192°. AD. F.

Sur la β -heptachloronaphtaline et la β -pentachloro-naphtoquinone ; A. CLAUS et C. WENZLIK

(D. ch. G., t. 19, p. 1165). — Claus et H. v. d. Lippe ont annoncé, il y a quelques années (t. 41, p. 64), que la tétrachlor- α -naphtoquinone se convertit par l'action du perchlorure de phosphore en une heptachloronaphtaline, qui, d'après son mode même de formation, ne peut avoir que la constitution



Pour préparer ce composé, il convient de chauffer pendant six à huit heures à 250° en tubes scellés un mélange de tétrachloronaphtoquinone avec le double de son poids de perchlorure de phosphore ; le produit de la réaction est ensuite lavé à l'eau, puis aux alcalis, et purifié par cristallisation dans l'alcool, et enfin par sublimation. On obtient ainsi de petites aiguilles incolores, fusibles à 194° (non corr.) très peu solubles dans les réactifs usuels, et difficilement volatiles avec la vapeur d'eau. Oxydée par l'acide nitrique ou par l'acide chromique, l'heptachloronaphtaline se convertit d'abord en pentachloronaphtoquinone, puis en acide tétrachlorophtalique.

Pour préparer la *pentachloronaphtoquinone*, le meilleur procédé consiste à chauffer à 100°, en tube scellé, pendant cinq à six heures un mélange d'heptachloronaphtaline avec douze fois son poids d'acide nitrique concentré (D. = 1,5). Le produit de la réaction laisse déposer par addition d'eau un mélange d'heptachloronaphtaline inaltérée, de pentachloronaphtoquinone, et d'acide tétrachlorophtalique : on épuise ce mélange par l'alcool très faible, qui dissout l'acide

tétrachloré, puis par le chloroforme, qui dissout la quinone.

La pentachloronaphtoquinone se présente en lamelles brillantes d'un jaune d'or, fusibles à 217° (non corr.), sublimables sans altération. Par une oxydation ultérieure, elle se convertit en acide tétrachlorophtalique; par suite sa formule de structure ne peut

être que $C^6Cl^4 \begin{array}{l} \diagup CO-CCl \\ | \\ \diagdown CO-CH \end{array}$. Chauffée avec un excès de perchlorure

de phosphore, elle se transforme en perchloronaphtaline. Les alcalis la convertissent en tétrachloroxynaphtoquinone.

L'acide tétrachlorophtalique $C^6H^2Cl^4O^4$, obtenu par l'oxydation de l'heptachloronaphtaline ou de la pentachloronaphtoquinone, fond à 250° (non corr.).

La tétrachloroxynaphtoquinone $C^6Cl^4 \begin{array}{l} \diagup CO-C.OH \\ | \\ \diagdown CO-CH \end{array}$ s'obtient en

dissolvant la β -pentachloronaphtoquinone dans la soude ou dans la potasse alcoolique; on évapore l'alcool, on reprend le résidu par l'eau et on précipite par un acide. On purifie par cristallisation et par sublimation. On obtient finalement des aiguilles jaunes, fusibles à 265° (non corr.). Ce corps forme avec les alcalis des combinaisons solubles dans l'eau; ses combinaisons argentique, cuivrique et plombique sont des précipités amorphes rouges.

L'anilide correspondante $C^6Cl^4 \begin{array}{l} \diagup CO-CAzH.C^6H^5 \\ | \\ \diagdown CO-CH \end{array}$ cristallise en lamelles d'un rouge foncé, fusibles à 240° (non corr.).

Chauffée à 250° avec du perchlorure de phosphore, la β -tétrachloroxynaphtoquinone se convertit en perchloronaphtaline. AD. F.

Sur les naphthylhydrazines; E. FICHER (Lieb. Ann. Ch., t. 222, p. 236-244). — α -naphthylhydrazine $C^{10}H^{10}Az^2$. — On pulvérise finement 50 grammes de naphtylamine, qu'on triture avec le même poids d'acide chlorhydrique concentré; on ajoute ensuite 400 parties d'acide chlorhydrique (D. = 1,10), on refroidit fortement, et on ajoute peu à peu la quantité théorique de nitrite de sodium. On obtient ainsi un liquide brun, qui renferme en solution le chlorure diazoïque.

Cette solution est filtrée et versée goutte à goutte dans une solution chlorhydrique froide de 250 grammes de chlorure stanneux. Il se fait un précipité jaune brun; on chauffe le tout au bain-marie jusqu'à dissolution complète, et on obtient ainsi un liquide incolore, qui laisse par refroidissement déposer le chlorhydrate de naphthylhydrazine.

Ce sel est dissous dans l'eau bouillante et décomposé par la soude. On obtient par refroidissement une masse cristalline qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

L' α -naphtylhydrazine distille vers 203° sous 20 millimètres de pression, et se prend en cristaux fusibles à 116-117° (non corr.) Elle se décompose par distillation à la pression ordinaire. Peu soluble dans l'eau, elle se dissout bien dans l'éther et dans l'alcool, et surtout dans la benzine et le chloroforme.

Le chlorhydrate $C^{10}H^{10}Az^2.HCl$ forme des lamelles assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique.

Le sulfate neutre cristallise en fines lamelles soyeuses; il en est de même du nitrate et de l'oxalate.

L' α -naphtylhydrazine réduit à froid les solutions alcalines de cuivre, de mercure et d'argent. Elle se combine aisément avec les aldéhydes, les acétones, les anhydrides d'acides, le sulfure de carbone, les sénévols. Elle donne avec l'iodure de méthyle à 60° un mélange de plusieurs combinaisons cristallisées.

Acide α -naphtylhydrazine-pyruvique $C^{10}H^7 - Az^2H = C \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CO^2H \end{smallmatrix}$. — Cet acide se dépose en aiguilles soyeuses, fusibles avec décomposition à 159° (non corr.) lorsqu'on mélange de l'acide pyruvique avec la naphtylhydrazine ou avec l'un de ses sels.

Acétone- α -naphtylhydrazine $C^{10}H^7.Az^2H - C(CH^3)^2$. — On dissout la base dans l'acétone et on précipite par l'eau. Cristaux fusibles à 74°, presque insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, la benzine.

Action de l'acide azoteux. — Lorsqu'on mélange à froid des solutions aqueuses de nitrite de sodium et de chlorhydrate de naphtylhydrazine, on voit se déposer des cristaux solubles dans l'éther, qui présentent la réaction de Liebermann, et qui constituent un dérivé nitrosé. Ce corps est très instable.

Si l'on ajoute du nitrite de sodium à une solution chlorhydrique de naphtylhydrazine, il se produit un liquide huileux, volatil avec la vapeur d'eau, qui constitue vraisemblablement la di-azonaphtalimide $C^{10}H^7.Az^3$.

β -naphtylhydrazine. — Ce composé, que l'on prépare comme son isomère α , fond à 124-125° et ne peut être distillé sans décomposition, même dans le vide. Il se présente en lamelles incolores, peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool chaud, la benzine, le chloroforme.

Le chlorhydrate, le nitrate, le sulfate, l'oxalate sont bien cristallisés.

AD. P.

Sur quelques dérivés chlorés et bromés de l'anthracène; W. HAMMERSCHLAG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1106). — Le tétrabromure de dichloranthracène présente les propriétés indiquées par Schwarzer (*Bull.*, t. 39, p. 64), à l'exception du point de fusion, qui est 178° et non 166°.

La dibromanthraquinone, préparée en oxydant le dichlorodibromanthracène par l'acide chromique, fond à 265°.

Le tétrabromure de dichlorodibromanthracène $C^{14}H^6Cl^2Br^4$ s'obtient par l'action du brome en vapeur sur le dichlorodibromanthracène; il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles blanches et brillantes, qui fondent à 212°.

Le tétrabromodichloranthracène $C^{14}H^4Cl^2Br^4$ se produit quand on traite le composé précédent par la potasse alcoolique; il cristallise en belles aiguilles jaunes, infusibles à 380°, à peu près insolubles dans la plupart des véhicules. Oxydé par l'acide chromique en solution acétique, il se transforme en tétrabromanthraquinone.

Le tétrachlorure de dichloranthracène prend naissance par l'action d'un courant de chlore sur une dissolution d'anthracène ou de dichloranthracène dans un mélange de benzine et d'alcool; il se présente en aiguilles incolores, très solubles dans la benzine, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, fusibles à 187° avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Le tétrachloranthracène s'obtient en soumettant le composé précédent à l'action de la potasse alcoolique; il cristallise en aiguilles d'un jaune d'or, peu solubles dans la plupart des véhicules, et fusibles à 164°.

La dichloranthraquinone, préparée en oxydant le tétrachloranthracène par l'acide chromique en solution acétique, forme des aiguilles brillantes, d'un jaune d'or, fusibles à 205°. Par fusion avec la soude, ce corps donne de l'alizarine sans mélange de purpurine.

AD. F.

Sur quelques dérivés de l'indol; S. HEGEL. (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 332, p. 214-222). — Acide méthyl-p.-tolylhydrazinopyruvique $C^{11}H^{14}Az^2O^2$. — On mélange des solutions d'acide pyruvique et de chlorhydrate de méthyl-p.-tolylhydrazine, et on fait recristalliser le précipité dans l'éther ou dans l'éther de pétrole. On obtient ainsi des prismes jaunes, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme; ce corps se ramollit à 81° et fond avec décomposition à 83°, 5.

Acide méthyl-p.-tolindolcarbonique $C^{11}H^{14}AzO^2$. — On chauffe

au bain-marie l'acide précédent avec 20 fois son poids d'acide chlorhydrique à 10 0/0; on obtient ainsi une solution qui laisse bientôt déposer le nouvel acide; on purifie par dissolution dans la soude, précipitation par l'acide chlorhydrique et cristallisation dans l'alcool. Aiguilles blanches, fusibles avec décomposition à 221°, peu solubles dans l'éther, solubles à chaud dans la benzine, le chloroforme, l'acide acétique. Le sel de sodium est peu soluble dans un excès de soude.

Méthyl-p.-tolindol. — On chauffe l'acide précédent à 220-230°; lorsque tout dégagement d'acide carbonique a cessé, on distille le résidu dans un courant de vapeur d'eau. Ce corps bout entre 242 et 245°. Il donne avec l'acide picrique un composé cristallisé; l'acide nitrique fumant fournit d'abord une coloration rouge, puis un précipité cristallin.

Méthylpseudotolisatine $C^{10}H^9AzO^2$. — Une solution sodique d'acide méthyl-p.-tolindolcarbonique fournit, par l'hypochlorite de sodium, un précipité cristallin jaune, formé d'aiguilles fusibles à 135°. Ce dérivé chloré se convertit par ébullition avec l'eau en méthylpseudotolisatine, aiguilles rouges fusibles à 148°.

Acide éthyl-p.-tolylhydrazinepyruvique $C^{12}H^{16}Az^2O^2$. — Même préparation que pour le dérivé méthylé. Fines aiguilles solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole bouillant.

Acide éthyl-p.-tolindolcarbonique $C^{12}H^{13}AzO^2$. — Cristaux fusibles à 202°. Il vaut mieux, dans la préparation, substituer l'acide phosphorique à l'acide chlorhydrique.

Éthyl-p.-tolindol $C^{11}H^{13}Az$. — Ce corps bout entre 253 et 255°. L'acide sulfurique concentré le résinifie; l'acide nitrique fumant donne d'abord une coloration rouge puis un précipité cristallin.

Éthylpseudo-p.-tolisatine $C^{11}H^{11}AzO^2$. — Longues aiguilles d'un rouge foncé, fusibles à 109°.

Acide méthyl-o.-tolindolcarbonique $C^{11}H^{11}AzO^2$. — L'acide pyruvique donne avec la méthyl-o.-tolylhydrazine une combinaison huileuse, qui, traitée au bain-marie par 20 fois son poids d'acide phosphorique (D. = 1,17), fournit des cristaux fusibles à 209-210°, présentant la composition ci-dessus.

Méthyl-o.-tolindol. — Il est volatil avec la vapeur d'eau, et fournit avec les acides picrique et nitreux les réactions de l'indol.

Méthylpseudo-o.-tolisatine $C^{10}H^9AzO^2$. — L'acide carbonique correspondant fournit avec l'hypochlorite de sodium des lamelles fusibles à 152°, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine.

L'ébullition avec l'eau convertit ce dérivé en aiguilles rouge-brique, fusibles à 157°, répondant à la formule indiquée.

AD. F.

Sur l' α -phénylindol ; A. PICTET (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1068). — On dissout la désoxybenzoïne dans 4 p. d'acide nitrique fumant maintenu à 0°, et l'on verse la solution dans l'eau. On précipite ainsi une huile qui est traitée par l'éther ; il reste une poudre blanche insoluble, et l'éther dissout un produit huileux formé en majeure partie d'*o*-nitrodésoxybenzoïne ; ce produit huileux est traité directement par la poudre de zinc et l'ammoniaque ; il se fait une vive réaction. Lorsqu'elle est calmée, on épuise le produit par l'éther ; on lave la solution étherée à l'acide chlorhydrique faible et on l'évapore. On obtient ainsi la *benzylidène-o-toluidine* $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{Az} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$, qui a pris naissance par la déshydratation de l'*o*-amidodioxybenzoïne $\text{C}^6\text{H}^5 < \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzH}^3 \end{smallmatrix}$.

La benzylidène-*o*-toluidine est soumise à la température du rouge sombre dans un tube de verre, et les produits formés dans cette réaction soumis à la distillation. Il passe d'abord du toluène, et du benzonitrile, et enfin de l' α -phénylindol qui cristallise dans le récipient.

L' α -phénylindol se présente en lamelles incolores, fusibles à 187°, sublimables sans altération ; il bout au-dessus de 360°. Peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'eau froide, il se dissout aisément dans l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique cristallisable. Il donne avec l'acide picrique une combinaison rouge instable. L'acide sulfurique concentré le dissout en donnant un liquide incolore, qui passe au rouge par addition d'une goutte d'acide nitrique.

L' α -phénylindol présente des propriétés basiques très faibles. Il est insoluble dans les acides minéraux dilués. L'acide chlorhydrique concentré le dissout, et la solution fournit, par le chlorure de platine, un sel double qui se dépose en petites aiguilles rouges, que l'eau et l'alcool décomposent immédiatement.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, l' α -phénylindol donne un dérivé dihydrogéné, liquide et volatil avec la vapeur d'eau, dont le chloroplatinate se présente en larges aiguilles d'un jaune rougeâtre, insolubles dans l'alcool et fusibles avec décomposition à 191°.

Chauffé dans un appareil à reflux avec une solution acétique

d'acide chromique, l' α -phénylindol n'est pas attaqué au bout de 5 heures. Le permanganate de potassium et le mélange chromique paraissent également sans action sur lui.

AD. P.

REVUE DES BREVETS.

Brevets allemands.

34234. — *Préparation de paratoluidine en partant de chlorure de benzyle paranitré.* — Ch. RUDOLPH, à Wiesbade. — 5 avril 1885. — Le chlorure de benzyle paranitré, traité en solution alcoolique ou à l'état de division extrême, par l'acide chlorhydrique et un métal, tel que le fer, le zinc ou l'étain, donne, comme produit ultime de la réaction, de la paratoluidine, qu'on isole par les procédés habituels.

34294. — *Préparation de matières colorantes jaunes et orangées par la condensation d'hydrazines avec l'acide di-oxytartrique.* — Fabrique badoise d'aniline et de soude, à Ludwigshafen-sur-Rhin. — 18 juin 1885. — En faisant agir l'acide carboxytricartrique (dioxytartrique) sur les hydrazines, on obtient en premier lieu un produit de condensation formé à molécules égales des corps mis en présence, qui s'unit à son tour à une deuxième molécule d'hydrazine, pour donner une matière colorante. La phénylhydrazine, son acide parasulfonique, la crésyl- et la xylyl-hydrazine fournissent des matières colorantes jaunes; la naphthylhydrazine et ses dérivés sulfonés donnent des produits de nuance orangée.

34299. — *Préparation de couleurs azoïques par l'action des dérivés diazoïques de la thioparatoluidine sur les acides naphthol et naphthylamine-sulfoniques.* — DAHL et C^{ie}, à Barmen. — 25 juin 1885. — Le dérivé diazoïque de la thioparatoluidine (obtenue d'après le procédé Merz et Weith) est soluble dans l'eau et se combine aux acides sulfonés du naphthol et de l' α -naphthylamine, pour fournir des matières colorantes tétrazoïques de couleur rouge. Les matières colorantes obtenues avec les acides β -naphthol-disulfoniques montent lentement sur laine et résistent aux lavages.

34490. — *Élimination de l'acide sulfureux et du chlore des fibres textiles blanchies.* — G. LUNGE, à Zurich. — 2 juillet 1885. — Après chlorage, ou soufrage, les fibres textiles sont plongées dans une dissolution très étendue d'eau oxygénée.

33857. — *Perfectionnements apportés au procédé de préparation de l'acide α -sulfoné du β -naphthol.* — LEONHARDT et C^{ie} et R. SCHULZ, à Mullheim-sur-Mein. — 4 juillet 1885. — On obtient l'acide β -naphthol- α -sulfonique, en faisant agir pendant longtemps de l'acide sulfurique concentré sur le β -naphthol ou sur l'acide naphtylsulfurique, à une température ne dépassant pas 20°.

33916. — *Séparation des acides β -naphthol-disulfoniques.* — BEYER et KEGEL, fabricants de couleurs d'aniline, à Leipzig. — 19 avril 1884. — Les acides naphthol-disulfoniques, obtenus en ajoutant du β -naphthol à de l'acide sulfurique chauffé à 125-150°, sont transformés en sels de calcium. Par addition de sel marin à la solution des sels de calcium il se précipite un sel calcique qui, associé au diazoxylène, fournit des ponceaux à marque bleue. La partie soluble dans le sel marin donne au contraire des ponceaux à marque jaune.

34334. — *Préparation de caoutchouc, de cire, de graisses, de matières colorantes, au moyen du sonchus oleraceus, de l'asclepias syriaca et de végétaux analogues.* — G. KASSNER, à Breslau. — 24 avril 1885. — On dessèche les plantes, on les pulvérise et on tamise; il reste sur le tamis une espèce de coton, qui peut être utilisée dans la fabrication du papier. La poudre tamisée est épuisée par la benzine ou par le sulfure de carbone. La partie insoluble, débarrassée des dissolvants, peut servir après expression à l'alimentation du bétail. La dissolution benzinique est évaporée et le résidu est repris par l'alcool renfermant une petite quantité de potasse; on filtre; le caoutchouc reste à l'état insoluble; d'autre part, par le refroidissement de la liqueur alcoolique, il se dépose de la cire et des matières grasses. Le liquide décanté est soumis à l'ébullition avec du zinc en poudre. On obtient ainsi de la chlorophylle, qui sert comme matière colorante verte inoffensive.

34309. — *Distillation de la glycérine brute.* — FR. MEILLY, à Goerlitz. — 25 décembre 1884. — On fait une pâte épaisse de glycérine brute et d'oxychlorure de magnésium et de sable. Ce mélange est chauffé dans des cornues en grès dans un courant de vapeur d'eau sèche. Il distille de la glycérine aqueuse pure.

34395. — *Préparation d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque en faisant agir l'acide phosphorique sur le chlorure d'ammonium des fabriques de soude à l'ammoniaque.* — O. N. WITT à Westend-Charlottenburg. — 22 mai 1885. — Le chlorure d'ammonium est chauffé avec de l'acide phosphorique sirupeux, jusqu'à dégagement de l'acide chlorhydrique; en élevant la température, il se

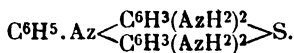
dégage de l'ammoniaque et il reste de l'acide phosphorique vitreux, qui peut servir à la décomposition d'une nouvelle quantité de chlorure d'ammonium. Quant à l'ammoniaque, qui se dégage, elle rentre dans la fabrication de la soude.

34463. — *Préparation de matières colorantes violettes et bleues du groupe de la rosaniline.* — Ancienne usine MEISTER LUCIUS et BRUNING, à Höchst-sur-Mein. — 24 juillet 1884. — En faisant agir l'oxychlorure de carbone sur les amines tertiaires suivantes : dérivés méthylés, éthylés, butylés, amylés et benzylés de l'aniline, de l'o.-toluidine, de l'o.-anisidine, de l' α -naphtylamine, de la diphenylamine, de l' α -dinaphtylamine, de la phényl- α et β -naphtylamine et de la m.-phénylène-diamine, on obtient par substitution de COCl à un atome d'hydrogène, des chlorures d'acides. Ces derniers, sous l'influence de certains agents de condensation (ZnCl_2 , Al^3Cl_6 , Fe^3Cl_6 , COCl_2 , PCl_3 , PCl_5 , POCl_3) s'unissent aux amines susnommées, pour donner des matières colorantes de la série de la rosaniline (exception est faite pour les réactions mentionnées dans le brevet 26016 de la fabrique badoise d'aniline et de soude).

On peut également prendre comme point de départ les acides correspondants. Ainsi, par exemple, le chlorure de l'acide méthylphénylamidobenzoïque $\text{C}^6\text{H}_4\text{Az}(\text{CH}_3)(\text{C}^6\text{H}_5)\text{COCl}$, obtenu avec l'acide et PCl_5 , fournit par condensation avec la diméthylaniline, en présence de chlorure d'aluminium, le chlorhydrate de pentaméthylmonophénylrosaniline. Le chlorure de l'acide méthylphénylamidobenzoïque et la méthyldiphénylamine, fournissent le chlorhydrate de triméthyltriphenylrosaniline. Ce dernier peut également être préparé en partant de méthyldiphénylamine et d'oxychlorure de carbone. Ces deux corps réagissent l'un sur l'autre en présence de chlorure d'aluminium. On ajoute le chlorure d'aluminium à la méthyldiphénylamine et on fait passer un courant de COCl_2 . On laisse reposer pendant quelques jours, pour permettre à la matière colorante de se former en abondance.

34472. — *Préparation de matières colorantes sulfurées violettes et bleues, au moyen de la para-phénylène-diamine et de ses homologues.* — Is. BOAS-BOASSON, à Lyon. — 5 avril 1885. — On obtient la p.-phénylènediamine en traitant par l'hydrogène sulfuré, une solution, chauffée à 45°, d'amido-azobenzol dans l'aniline. Par le refroidissement, la p.-phénylènediamine cristallise. On enlève l'aniline par un courant de vapeur d'eau. La p.-phénylène-

diamine est purifiée par distillation. On la chauffe ensuite **pendant** quatre heures à 160-170°, avec 2/3 atomes de soufre. Il **se forme** du sulfure d'ammonium et une thiobase qui a pour formule



Cette substance est dissoute dans 50 fois son poids d'eau par addition de 4 parties d'acide chlorhydrique ; on filtre et on **oxyde** par le chlorure ferrique. La matière colorante formée est **précipitée** par le sel marin, redissoute dans de l'eau bouillante et **reprécipitée** par le sel. Le produit obtenu teint les fibres en bleu **indigo** ; il diffère donc du violet de Lauth.

34607. — *Préparation de matières colorantes du groupe de la rosaniline par l'action du formiate de méthyle perchloré* $\text{Cl}.\text{CO}.\text{OCCl}^3$ *sur les amines aromatiques tertiaires, en présence d'agents de condensation.* — Ancienne usine MEISTER LUCIUS et BURNING, à Höchst-sur-Mein. — 9 avril 1884. — Les amines en question sont additionnées de formiate de méthyle perchloré et de chlorure de zinc. Lorsque la réaction est achevée, on enlève le chlorure de zinc par l'eau froide, et on traite le résidu par un excès de soude caustique ; on filtre, on lave et on redissout la base de la matière colorante formée dans la quantité calculée d'acide chlorhydrique. Finalement, on précipite la matière colorante par le sel. La diméthylaniline fournit dans ces circonstances du violet hexaméthylé ; la méthyldiphénylamine donne une matière colorante bleue constituée par la triméthyltriphenylrosaniline.

84854. — *Séparation des isomères contenus dans la xylylidine commerciale.* — O. N. WITT, à Westend-Charlottenburg. — 5 mai 1885. — On chauffe la xylylidine commerciale à 80-100° avec de l'acide sulfurique fumant. Les bases se transforment en acides monosulfonés. On verse dans l'eau ; l'acide sulfoné de la métaxylylidine est insoluble dans l'eau et se sépare ; on filtre et on traite la dissolution par la chaux et le carbonate de soude ; on évapore ; par le refroidissement, l'acide paraxylylidine-sulfonate de sodium cristallise. Quant au sel de sodium de l'acide métaxylylidine-sulfonique, il est très soluble et reste dans les eaux mères. On peut transformer les acides sulfonés en bases, par l'action des acides étendus ou par la distillation sèche des sels de sodium.

34947. — *Utilisation de l'acide ayant servi à la purification des huiles légères de houille.* — Société par actions de produits chimiques, à Hambourg. — 26 juillet 1885. — On décante l'acide

provenant du traitement des huiles légères et on l'étend d'eau ; on ajoute des huiles lourdes (huiles à anthracène, phénols bruts, etc.). On décante la couche supérieure, on lave à l'ammoniaque et on utilise l'huile ainsi purifiée pour la conservation des bois. Quant à la couche inférieure acide, on ajoute de l'huile légère brute, qui cède à l'acide les bases organiques qu'elle renferme ; on décante et on sature le liquide acide par l'ammoniaque ; on a une couche noire formée par les résines et les bases organiques et une dissolution claire de sulfate d'ammoniaque, qu'on soumet à la cristallisation. Quant aux bases organiques, on les sépare des résines par une distillation.

35019. — *Préparation d'un acide β -naphtylamine-disulfonique et de l'acide β -naphtol-disulfonique correspondant.* — GANS et C^{ie}, à Francfort-sur-le-Mein. — 15 janvier 1885. — Si l'on chauffe à 100-140°, 1 partie de sulfate de β -naphtylamine avec 3 parties d'acide sulfurique fumant à 20-30 0/0 d'anhydride, jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve entièrement dans l'eau, on obtient, par les méthodes, usuelles des sels calciques ou barytiques d'un dérivé disulfoné, qui sont solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Au moyen du sel de Ba, on peut obtenir l'acide disulfoné libre et ce dernier, traité par l'acide nitreux, fournit un dérivé diazoïque, qui précipite par addition de sel marin. En ajoutant ce corps diazoïque à de l'acide sulfurique étendu, il se forme un acide β -naphtol- γ -disulfonique particulier, qui s'unit aux corps diazoïques pour former des matières colorantes.

35168. — *Purification de la naphtaline brute par le savon noir.* — G. LINK, à Schlebusch, près Cologne. — 30 octobre 1885. — La naphtaline brute du commerce est soumise à une pression énergique au moyen d'une presse hydraulique ; on distille et on traite le produit distillé dans un appareil analogue à celui qui sert à la préparation de la nitrobenzine avec une dissolution de savon noir chauffée à 85°. La presque totalité de la masse se dissout ; on fait écouler le liquide dans des bacs en bois et on le refroidit à 50° par addition d'eau. La naphtaline cristallise ; on essore, on lave et on distille.

35141. — *Préparation d'une graisse consistante servant à lubrifier des machines.* — ALBERT MUELLER, à Moscou. — 6 septembre 1886. — On mélange 100 parties de pétrole ou de naphte brut à 25 parties d'huile de ricin ou d'une autre huile végétale et on traite ce mélange par 60-70 parties d'acide sulfurique à 66°Bé. On ajoute ensuite 2-3 volumes d'eau, on agite, on laisse reposer, on décante

la couche aqueuse acide et on neutralise avec précaution par la quantité nécessaire de soude caustique.

Le produit, que l'auteur nomme *bakourine*, peut être expédié en fûts ou en caisses.

35212. — *Préparation de fluorures d'aluminium*. — C. PIEPER, à Berlin. — 14 novembre 1884. — Pour obtenir une cryolithe artificielle à base de potasse ou de soude, à une teneur variable en fluorure d'aluminium, on traite une dissolution aqueuse de fluorure de potassium ou de sodium par une solution aqueuse de chlorure d'aluminium; on filtre et on lave le précipité pour séparer le chlorure alcalin soluble, formé par double décomposition.

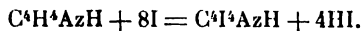
On peut de la même manière, en traitant un fluorure double naturel par du chlorure d'aluminium, augmenter sa teneur en fluorure d'aluminium.

35220. — *Préparation d'oxydes et de sels d'étain par voie électrolytique*. — R. TOMINE, à Mons, et EDMOND DE CUYPER, à Charleroi. — 16 juillet 1886. — Dans un récipient plein d'eau salée, on introduit deux électrodes en communication avec les deux pôles d'un générateur d'électricité. La première électrode communiquant avec le pôle positif est en étain, celle qui communique avec le pôle négatif est en charbon ou en platine.

En faisant passer le courant, l'oxyde d'étain se dépose sur l'électrode positive.

Si on remplace le bain d'eau salée par un bain d'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure d'étain.

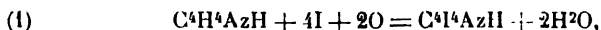
35130. — *Préparation de pyrrol tétra-iodé ou iodol*. — G. CIAMICIAN et P. SILBER, à Rome. — 9 juin 1885. — En faisant agir l'iode sur le pyrrol, il se forme du pyrrol tétra-iodé, d'après l'équation



On peut faire agir l'iode en présence de dissolvants neutres.

Il est toutefois préférable d'opérer en présence d'alcali en solution étendue, d'oxydes métalliques ou de sels basiques.

On peut également ioder en présence d'un oxydant; les réactions sont alors les suivantes :



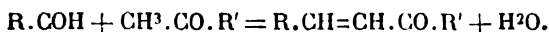
Comme oxydants, on emploie le chlorure ferrique, le sulfate de cuivre, le chlore, le brome, les peroxydes de plomb ou de manganèse.

nèse, les bromates, les chlorates, les manganates, l'acide iodique.

Le pyrrol tétra-iodé ainsi obtenu est blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau et est altéré facilement par la lumière directe.

35133. — *Préparation de dérivés de la quinoléine en chauffant des sels d'amines aromatiques avec des aldéhydes ou des acétones.* — Ancienne maison MEISTER LUCIUS et BRUNING, à Höchst-sur-Mein. — 14 juillet 1885. — Si on fait passer un courant de HCl à travers un mélange équimoléculaire d'aldéhyde et d'acétone et d'un sel d'une amine aromatique, il se forme des quinoléines substituées en γ . La réaction s'effectue à la température du bain-marie. On ajoute un alcali au produit de la réaction et on rectifie; l'acétone, la paraldéhyde et l'aniline fournissent la γ -méthylquinaldine $C^{11}H^{11}Az$, liquide bouillant à 264° . L'aldéhyde ferrique (ou le méthylal), l'acétone et l'aniline fournissent la γ -méthylquinoléine, liquide bouillant à 255° , identique à la cincholépiline.

Il est probable que la réaction s'effectue en deux phases. Il se forme en premier lieu un produit de condensation aux dépens de l'aldéhyde et de l'acétone



Ce produit réagit à son tour sur l'amine aromatique, et fournit le corps cherché



Il n'est pas nécessaire d'isoler les produits de condensation fournis dans la première phase de la réaction.

35211. — *Fabrication de la benzoylsulfimide ou saccharine.* — C. FAHLBERG, à New-York, et les héritiers de A. LIST, à Leipzig. — 16 août 1884. — On traite à 100° le toluène par de l'acide sulfurique concentré. Les acides sulfonés obtenus sont transformés en sels de sodium. Le sel de sodium est mélangé à du trichlorure de phosphore et traité par le chlore; la réaction étant achevée, on distille l'oxychlorure de phosphore et on refroidit le mélange des chlorures obtenus. Le parachlorure cristallisé, l'orthodérivé reste liquide; on transforme l'orthosulfochlorure $C^6H^4(CH^3)(SO^2Cl)$ en sulfamide par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque; on lave pour enlever le chlorure d'ammoniaque formé. On ajoute l'orthosulfamide par petites portions à une dissolution étendue de permanganate de potassium en saturant l'alcali au fur et à mesure qu'il se forme. On filtre pour séparer le peroxyde de manganèse, et on ajoute un acide à la liqueur filtrée qui renferme l'orthobenzoylsulfamide de potas-

sium ; il se forme alors l'anhydride intramoléculaire ou saccharine qui étant insoluble se précipite.

35717. — *Même sujet, par les mêmes.* — 16 août 1884. — Le mélange d'acides orthosulfoné et parasulfoné du toluène est soumis à une oxydation ; il se forme de l'acide ortho- et parabenzoïl-sulfonique.

On traite les sels alcalins de ces acides par le chlore et le trichlorure de phosphore. Le mélange des deux chlorures obtenus (ortho et para), $C^6H^4(SO_2Cl)(COCl)$ est chauffé avec la quantité calculée de carbonate d'ammoniaque. Il se forme du chlorure d'ammonium, la diamide de l'acide parabenzoïlsulfonique



et l'orthosulfaminebenzoate d'ammonium ; on reprend par l'eau ; par addition d'acide, la saccharine se sépare à l'état insoluble.

35341. — *Préparation de matières colorantes azoïques violettes et bleues en faisant agir le tétrazoditolyle ou ses sels sur les naphthols et leurs dérivés sulfonés.* — Ancienne usine BAYER, à Elberfeld. — 1^{er} août 1885. — En réduisant en liqueur alcaline un mélange d'o- et de p.-nitrotoluène, on obtient de l'o- ou de la p.-tolidine qui sont transformées par l'acide nitreux en dérivés tétrazoïques du ditolyle. Ces derniers s'unissent aux naphthols et à leurs dérivés sulfonés, pour donner des couleurs azoïques bleues teignant la laine sur bain légèrement acide ainsi que le coton non mordané sur bain légèrement alcalin.

Pour obtenir la matière colorante, dite bleu azoïque, on dissout 50 kilogrammes de sulfate de tolidine dans 1,000 litres d'eau, et 60 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° Bé et on ajoute, en refroidissant avec de la glace, 22 kilogrammes de nitrite de soude. D'autre part, on dissout 85 kilogrammes d' α -naphthol- α -monosulfonate de soude (brevet du Verein chem. Fabriken, à Mannheim, n° 26012) et 40 kilogrammes de carbonate de soude dans 2,000 litres d'eau et on verse le chlorure de tétrazoditolyle dans cette solution. Par addition de sel on précipite la matière colorante.

Le bleu azoïque teint la laine en violet bleu et le coton en beau bleu foncé. Les nuances résistent à l'acide.

35615. — *Certificat d'addition au brevet 28753 du 27 février 1884.* — *Préparation de matières colorantes azoïques en combinant le tétrazoditolyle avec l' α ou la β -naphtylamine et ses dérivés mono et disulfonés.* — Société par actions pour la fabrication d'aniline, à Berlin. — 17 mars 1885. — En réduisant le nitrotoluène en

liqueur alcaline, on obtient de la tolidiae, dont le dérivé tétrazoïque fournit, associé aux naphtylamines et à leurs dérivés sulfonés, des matières colorantes très stables, solubles dans l'alcool ou dans l'eau. Ces produits teignent le coton sur bain de savon, sans l'intermédiaire de mordants, en rouge plus ou moins violacé parfaitement résistant aux agents atmosphériques. Le produit le plus remarquable de cette série s'obtient en ajoutant la dissolution du chlorure de tétrazoditolyle à une solution alcaline de l'acide β -naphtylamine-sulfonique, obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'acide β -naphthol-sulfonique de Schaeffer. Il se forme un précipité rouge brun qui ne tarde pas à se redissoudre. On ajoute du sel et on chauffe.

Par le refroidissement la matière colorante formée se dépose sous forme cristalline.

36014. — *Préparation d'amido-paraméthoxylbenzine et d'amido-para-éthoxylbenzine orthonitrées, par l'action de l'ammoniaque sur la diméthyl- ou la diéthyl-hydroquinone mononitrées.* — A. SCHEIDEL, à Milan. — 24 septembre 1885. — On chauffe en vase clos pendant six heures, à 130-140°, 100 parties de mono-nitrodiméthylhydroquinone $C^6H^3(AzO^2)(OCH^3)^2$ avec 600 parties d'ammoniaque à 33 O/O. Le produit qui cristallise après refroidissement est dissous dans un acide et neutralisé par une base. Le corps obtenu (orthonitro-amido-para-oxaméthylbenzine) $C^6H^3.AzO^2.AzH^2.OCH^3$ peut être purifié par cristallisation dans l'eau, le toluène ou un mélange d'éther et d'alcool. Il fond à 125°, se sublime sans décomposition lorsqu'on le chauffe avec précaution et se volatilise avec la vapeur d'eau. Il se combine aux acides énergiques pour donner des sels décomposables par l'eau. Par réduction, on obtient la para-oxaméthylorthophénylènediamine $C^6H^3(AzH^2)^2O.CH^3$ qui, par condensation avec le glyoxal, fournit de la quinoxaline. On obtient d'une manière analogue le dérivé éthoxylé $C^6H^3.AzO^2.AzH^2.OC^2H^5$, fusible à 109°.

35788. — *Préparation des thionaphtols et de couleurs azoïques par association de ces corps à des dérivés diazoïques.* — DAHL et C^{ie}, à Barmen. — 18 octobre 1885. — On chauffe à 160-180° 2 molécules de β . ou d' α -naphthol avec 1 molécule de soufre, additionné d'oxyde de plomb. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré ou de la vapeur d'eau et on obtient des thionaphtols, qui ont probablement pour formule $(C^{10}H^6OH)^2S$.

Pour isoler ces corps, on dissout dans la soude caustique le produit de la réaction, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Le dérivé α n'a pu être obtenu cristallisé. Le dérivé β cristallise et fond à 214° .

L' α -thionaphtol fournit avec les dérivés diazoïques des matières colorantes brunes et brun-violet; le β -thionaphtol donne des ponceaux rouges plus ou moins violacés. Les nuances sur laine données par ces derniers résistent au savon.

35790. — *Préparation d'une nouvelle thioparatoluidine et de matières colorantes azoïques qui en dérivent.* — DAHL et C^{ie}, à Barmen. — 7 novembre 1885. — On chauffe à $175-185^{\circ}$ 100 kilogrammes de paratoluidine avec 28 kilogrammes de soufre jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène sulfuré, ce qui dure vingt-quatre heures environ. On chasse l'excès de paratoluidine par un courant de vapeur d'eau, et on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré. En versant la liqueur dans une grande quantité d'eau, la nouvelle thioparatoluidine se sépare sous forme d'une poudre de couleur jaune de soufre; la thioparatoluidine connue, ainsi que les impuretés, restent dans les eaux mères. La nouvelle thioparatoluidine ($C^7H^6.AzH^2$)²S est presque insoluble dans l'eau; elle fond à 175° ; son chlorhydrate est décomposé par l'eau. Son dérivé diazoïque ne renferme qu'un groupe $Az = Az$; combiné au β -naphtol-disulfoné, il fournit un ponceau violacé, tirant lentement sur laine et résistant aux lavages.

G. DE B.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 14 JANVIER 1887.

Présidence de M. DE CLERMONT.

Sont présentés pour devenir membres résidants : M. LANGLAIS, 49, quai de Javel, présenté par MM. VLASTO et DE BECCHI; M. MAURICE MESLANS, 63, rue Cardinal-Lemoine, présenté par MM. GAUTIER et MOURGUES; M. FRANCISQUE SERVAT, 3, rue Casimir-Delavigne, présenté par MM. GAUTIER et MOURGUES; M. HÉRARD, 6, rue d'Assas, présenté par MM. RIBAN et DE CLERMONT.

Est présenté pour devenir membre non résidant : M. TRILLAT, au laboratoire du professeur Peckmann Sonnenstrasse (Munich), présenté par MM. REVERDIN et HANRIOT.

La Société procède aux élections annuelles.

M. SILVA est nommé président pour l'année 1887.

MM. BERTHELOT et MOISSAN sont élus vice-présidents pour 1887 et 1888.

MM. HANRIOT et SCHNEIDER, secrétaires sortants, et MILLOT et MUNTZ, vice-secrétaires, sont renommés pour deux ans.

Sont nommés membres du Conseil : MM. DE CLERMONT, CARNOT, MAQUENNE, ANDRÉ.

En conséquence, le Bureau et le Conseil de la Société pour l'année 1887 sont composés ainsi qu'il suit :

Président : M. SILVA;

Vice-présidents : MM. FRIEDEL, RIBAN, BERTHELOT, MOISSAN;

Secrétaires : MM. HANRIOT, SCHNEIDER;

Vice-secrétaires : MM. MILLOT, MUNTZ;

Trésorier : M. PETIT;

Archiviste : M. ADAM;

Membres du Conseil : MM. SALET, GAUTIER, WILM, JUNGFLEISCH (1), SCHUTZENBERGER, VERNEUIL, GRIMAU, OGIER (2), DE CLERMONT, CARNOT, MAQUENNE, ANDRÉ (3).

(1) Élus pour 1887.

(2) Élus pour 1887 et 1888.

(3) Élus pour 1887, 1888 et 1889.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 27. — Adulteration du papier à filtrer; par M. L. PADÉ.

Nous avons été amené récemment à trouver une adulteration du papier à filtrer, blanc ordinaire, qui nous a semblé de nature à intéresser la Société.

L'analyse d'un échantillon moyen pris dans une rame de papier à filtrer, nous a donné, après incinération :

Cendres..... 10^{gr},4 %

La feuille, pesant en moyenne 18^{gr},2, contient donc 1^{gr},374 de cendres, formées principalement de sulfate de chaux.

Le sulfate de chaux contenu dans le papier se dissout facilement à froid dans l'eau distillée neutre.

Quatre filtres de 9 centimètres de diamètre, pris dans des feuilles différentes, et épuisés complètement à l'eau froide, ont donné 0^{gr},114 de sulfate de chaux.

Une feuille entière pesant 13^{gr},5 a donné 1 gramme de sulfate de chaux.

Les proportions de sulfate de chaux sont dans les deux cas :

Sulfate de chaux.....	7 ^{gr} ,6 %
—	7,4

D'après ces chiffres, et en raison de la facile solubilité du sulfate de chaux dans les acides, il est facile de voir les graves erreurs d'analyse qui peuvent dériver de l'emploi de filtres faits avec un semblable papier. Nous citerons, comme exemple, la recherche du plâtrage des vins au moyen d'une liqueur titrée de chlorure de baryum, dans ce cas l'acide sulfurique du sulfate de chaux viendrait s'ajouter à celui qui est contenu dans le vin, et serait compté comme provenant du sulfate de potasse.

La présence du sulfate de chaux dans le papier à filtrer n'est pas seulement nuisible dans la chimie analytique, mais elle peut encore entraver les recherches en chimie organique et occasionner des déceptions inattendues.

Ces considérations nous ont décidé à signaler aux chimistes cette adulteration, qui aurait pu causer les plus graves erreurs si elle était passée inaperçue lors de la vérification des fournitures au laboratoire municipal.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur l'argent fulminant de Berthollet; F. RASCHIG (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 222, p. 93-101). — Le composé détonant obtenu pour la première fois par Berthollet dans l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde d'argent peut être préparé de diverses manières. L'auteur s'est arrêté au suivant. L'oxyde d'argent, obtenu en précipitant le nitrate par la soude, est bien lavé par décantation, puis dissous dans l'ammoniaque concentrée (à 25 0/0). La solution est ensuite abandonnée dans des vases plats pendant 16-20 heures à l'obscurité. On trouve au bout de ce temps un dépôt cristallin noirâtre qu'on lave à l'eau et qu'on analyse tel quel.

Le procédé analytique employé consiste à attaquer l'argent fulminant par l'acide sulfurique dilué : l'argent qui entre dans le produit à l'état d'impureté n'est pas dissous dans ces conditions et peut être pesé; on n'a plus qu'à filtrer la solution sulfurique et à doser successivement l'argent à l'état de chlorure, et l'azote à l'état de chloroplatinate d'ammonium.

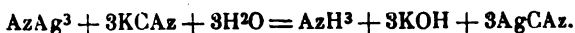
Les analyses de l'auteur le conduisent à ce résultat, que le corps, préparé comme on l'a dit plus haut, est un mélange en proportions variables d'oxyde d'argent et du composé $AzAg^3$. (Deux analyses ont conduit à la formule $AzHAg^2$).

On peut obtenir un composé de l'argent fulminant, répondant exactement à la formule $AzAg^3$, en chauffant pendant quelques instants au bain-marie la solution ammoniacale d'oxyde d'argent; le précipité qui se dépose dans ces conditions est entièrement soluble dans l'acide sulfurique. Mais si l'on chauffe un peu trop longtemps, il se décompose avec explosion en azote et argent métallique.

Parmi ses propriétés, il faut signaler la facilité avec laquelle il fait explosion : il détone souvent, et en brisant les vases dans lesquels on opère, lorsqu'il est encore humide, notamment pendant les lavages.

L'ammoniaque ne le dissout que lentement. Le cyanure de potas-

sium le dissout immédiatement en le détruisant sans dégagement de gaz, suivant l'équation.



AD. F.

Sur l'acide isosaccharique; F. TIEMANN et B. HAARMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1257-1281). — *Préparation de l'acide isosaccharique*, $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^8$. — L'un des auteurs a déjà indiqué sommairement (t. 43, p. 278) le procédé de préparation de cet isomère des acides saccharique et mucique. 30 grammes de chlorhydrate de glucosamine sont chauffés au bain-marie avec 100 grammes d'acide azotique de densité 1,2; lorsque, après dissolution du sel, tout dégagement de vapeurs rutilantes a cessé, on évapore au tiers du volume primitif en observant les précautions déjà indiquées, pour éviter autant que possible la formation d'acide oxalique. Le produit de deux opérations, dissous dans un demi-litre d'eau, est bouilli avec du carbonate de calcium précipité, filtré, étendu d'un litre d'eau, et décoloré au noir animal. Par le refroidissement il se dépose de petites quantités d'isosaccharate de calcium. Les liquides provenant de plusieurs opérations, réunis par portions de 5 litres, sont évaporés à un litre, et donnent une masse volumineuse de cristaux qu'on lave à l'eau; les eaux mères fournissent de nouvelles quantités de sel de calcium, à un état de pureté suffisant, après décoloration au noir animal.

Le sel de calcium ainsi obtenu, séché à 100° , est une poudre cristalline blanche. On le dissout par portions de 25 grammes dans 5 litres d'eau, et on traite la solution bouillante par un léger excès d'acide oxalique; on filtre, on évapore au dixième du volume primitif, on filtre de nouveau, et on évapore à consistance sirupeuse; les cristaux jaunâtres d'acide isosaccharique qu'on obtient ainsi sont purifiés par lavage avec un mélange à volumes égaux d'éther anhydre et d'alcool absolu.

Propriétés de l'acide isosaccharique $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})^4(\text{CO}^2\text{H})^2$. — Cet acide, cristallisé en longs prismes orthorhombiques, fond à 185° et se décompose en perdant de l'eau à une température plus élevée; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Il est dextrogyre; à 20° $[\alpha]_D = +46,12$; son pouvoir rotatoire ne change pas lorsqu'on le chauffe sous pression, seul ou en solution aqueuse, à $200-220^\circ$.

Sels de l'acide isosaccharique. — L'acide isosaccharique est bibasique; il donne donc des sels acides et des sels neutres.

Les auteurs ont étudié les sels dont les formules suivent : $C^6H^9KO^8 + 0,5 H^2O$; $C^6H^9(AzH^4)O^8$; $C^6H^8(AzH^4)^2O^8$; $C^6H^8CaO^8$; $C^6H^8SrO^8$; $C^6H^8BaO^8$; $C^6H^8CuO^8$; $C^6H^8Ag^2O^8$; $C^6H^8PbO^8 + 2H^2O$.

Isosaccharate diéthylique $C^4H^4(OH)^4(CO^2C^2H^5)^2$. — On prépare cet éther par l'action du gaz chlorhydrique sur l'isosaccharate de calcium sec, mis en suspension dans 25 fois son poids d'alcool absolu. On neutralise l'excès d'acide par le carbonate de calcium, on étend la liqueur de 5 fois son poids d'eau, on filtre et on épuise au chloroforme. On obtient un corps présentant les propriétés déjà décrites antérieurement (*loc. cit.*); il distille à 250° , dans un courant lent d'acide carbonique, sans décomposition sensible; il ne subit aucune décomposition lorsqu'on le distille sous une faible pression; son point d'ébullition ne s'abaisse pas avec la pression. Il est dextrogyre; $[\alpha]_D = +35^\circ,5$.

Anhydride de la diamide isosaccharique $C^4H^4O.(OH)^2(COAzH^2)^2$. — L'éther qui vient d'être décrit échange facilement les deux groupes OC^2H^5 contre deux groupes AzH^2 ; mais il se sépare en même temps 1 molécule d'eau, de sorte qu'il se forme la diamide d'un anhydride interne de l'acide isosaccharique.

Pour obtenir cette diamide, il suffit d'abandonner en vase clos, à la température ordinaire, une dissolution d'isosaccharate diéthylique dans un excès d'alcool ammoniacal; au bout de quelques heures, si l'on a soin d'agiter fréquemment, il se dépose une masse de cristaux fusibles à 226° , très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther, presque insolubles dans le chloroforme et la benzine. Cette amide est dextrogyre; $\alpha_D = 7^\circ,16$; l'ébullition avec l'acide chlorhydrique la transforme en acide isosaccharique.

Anhydride de la dianilide isosaccharique



Ce corps, constitué comme le précédent, s'obtient en faisant bouillir pendant trois ou quatre heures l'isosaccharate diéthylique avec la quantité d'aniline nécessaire pour le dissoudre à chaud. Par refroidissement, on obtient un sirop que l'on agite avec de l'éther; il se dépose alors une masse de cristaux qu'on lave à l'éther. Ce composé, très soluble dans l'alcool, est peu soluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme, la benzine; il fond à 231° .

RECHERCHES RELATIVES A LA CONSTITUTION DE L'ACIDE ISOSACCHARIQUE ET DE SES DÉRIVÉS. — *Transformation de l'acide isosaccharique en acide adipique normal* $HO^2C-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CO^2H$. — On chauffe pendant vingt-quatre heures, en tubes scellés, à $145-150^\circ$,

5 grammes d'acide isosaccharique avec 50 grammes d'acide iodhydrique de densité 1,67 et 2 grammes de phosphore rouge. Le contenu des tubes, étendu d'eau, est filtré et la liqueur décolorée par le bisulfite de sodium. Un épuisement par l'éther fournit une masse cristalline jaune, qu'on purifie en décolorant la solution aqueuse par le noir animal et épuisant de nouveau par l'éther. On obtient ainsi des cristaux blancs, fusibles à 148°, d'acide adipique normal; le rendement est de 8 à 10 0/0 du poids d'acide isosaccharique employé.

D'après les faits qui précèdent, l'acide isosaccharique serait un acide tétroxy-adipique normal; les expériences qui suivent confirment cette hypothèse.

Tétracétylisosaccharate diéthylique



Ce composé s'obtient en faisant digérer pendant une heure au bain-marie l'isosaccharate diéthylique avec un excès de chlorure d'acétyle; le réfrigérant est mis en communication avec un tube en U à chlorure de calcium, destiné à empêcher la rentrée de la vapeur d'eau dans l'appareil. On dissout le produit de la réaction dans l'éther, et on agite avec de l'eau pour détruire l'excès de chlorure d'acétyle et enlever les acides acétique et chlorhydrique formés. Par évaporation de l'éther, on obtient une masse cristalline jaunâtre, qu'on purifie par dissolution dans l'eau et épuisement de la solution par l'éther. On obtient ainsi des aiguilles blanches, fusibles à 47°, se décomposant à l'air humide, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme.

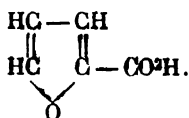
La formule donnée plus haut, fournie par l'analyse élémentaire, est confirmée par la détermination de la teneur en acétyle; il suffit de faire bouillir le dérivé acétylé pendant vingt-quatre heures avec de l'eau et de l'hydrate de magnésium précipité; il est transformé en alcool, isosaccharate neutre de magnésium et acétate de magnésium; on dose la quantité de magnésie dissoute.

L'isosaccharate diéthylique est donc un tétroxyadipate diéthylique, et par suite, l'acide isosaccharique un acide tétroxyadipique normal.

Dérivé acétylé de l'acide isosaccharique. — L'acide isosaccharique, chauffé pendant quelques heures au bain-marie avec un excès de chlorure d'acétyle, se dissout avec dégagement d'acide chlorhydrique. Après distillation du chlorure d'acétyle, il reste une masse cristalline fusible à 101°, qu'il est très difficile de débarrasser des dernières traces de chlorure d'acétyle, qui se dé-

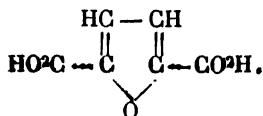
compose à l'air humide, et qui répond assez bien à la formule $(\text{CH}.\text{OC}^2\text{H}^3\text{O})^4(\text{CO}^2\text{H})^2 + \text{H}^2\text{O}$.

TRANSFORMATION DE L'ACIDE ISOSACCHARIQUE EN COMBINAISONS NON SATURÉES DE LA SÉRIE HEXYLIQUE. — *Acide furfurane- α -carbonique* (*acide pyromucique*)



L'acide isosaccharique, soumis avec précaution à la distillation sèche dans un courant d'acide carbonique, perd de l'eau et de l'acide carbonique (*Bull.*, t. 43. p. 279) et fournit à un état de pureté suffisant un sublimé blanc d'acide furfurane- α -carbonique (pyromucique), fusible à 183-184°.

Acide furfurane- α - α' -dicarbonique (*acide déhydromucique*)



L'acide isosaccharique perd de l'eau sans perdre d'acide carbonique lorsqu'on le chauffe avec précaution par petites portions, dans un courant de gaz chlorhydrique, jusqu'à ce que la masse, qui se boursouffle fortement, commence à se sublimer. Le produit de la réaction est épuisé à l'eau bouillante, et la solution, décolorée au noir animal, fournit par évaporation des aiguilles microscopiques, ne fondant pas à 300°, se sublimant lorsqu'on les chauffe avec précaution et présentant toutes les propriétés de l'acide déhydropyromucique, sauf l'insolubilité dans l'éther indiquée par Heinzelmann : les auteurs ont reconnu que l'éther l'enlève à la solution aqueuse de son sel de baryum acidifiée par l'acide chlorhydrique.

Les deux acides qui viennent d'être décrits se forment également par l'action de l'acide oxalique déshydraté sur l'acide isosaccharique. On les sépare en les transformant d'abord en sels de calcium, solubles tous deux dans l'eau, et profitant ensuite de la plus grande solubilité de l'acide furfurane- α -carbonique dans l'eau et l'éther.

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACIDE ISOSACCHARIQUE.

— *Acide hydrochlorofurfurane- α - α' -dicarbonique* (*acide hydrochlorodéhydromucique*) $(\text{C}^4\text{H}^3\text{ClO})(\text{CO}^2\text{H})^2$. — On chauffe 1 molécule d'acide isosaccharique pendant cinquante heures environ avec

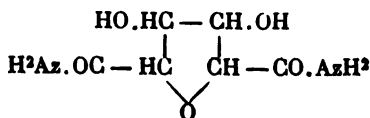
6 molécules de perchlorure de phosphore; on distille l'oxychlorure formé, et on neutralise le résidu par le carbonate de sodium en solution concentrée; on chauffe légèrement pour terminer la réaction, on étend d'eau, on acidifie par l'acide sulfurique et on épuise par l'éther; l'épuisement pour être complet doit être répété plusieurs fois, en concentrant chaque fois le liquide préalablement neutralisé. Après distillation de l'éther, il reste une masse jaune, qu'on fait cristalliser dans l'eau après décoloration au noir animal; on obtient le nouvel acide sous la forme de longues aiguilles blanches, fusibles au-dessus de 340° , peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, insolubles dans le chloroforme, la benzine, la ligroïne. Les sels de *baryum* et de *calcium* sont solubles et bien cristallisés.

L'éther diéthylique $(C^4H^3CO)(ClO^2C^2H^5)^2$ cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 40° , solubles dans les dissolvants usuels, surtout dans le chloroforme.

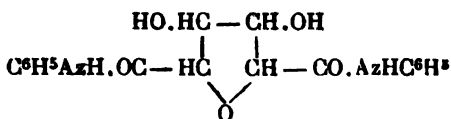
L'acide hydrochlorodéhydromucique est facilement transformé en acide chlorhydrique et acide déhydromucique lorsqu'on le fait bouillir avec un excès de potasse aqueuse ou alcoolique, ou qu'on le soumet à la distillation sèche.

Amide furfurano- α -carbonique (pyromucique) $(C^4H^3O)CO.AzH^3$. — L'anhydride de la diamide isosaccharique décrit plus haut, soumis à la distillation sèche dans un courant lent d'acide carbonique, fournit une huile jaunâtre, se solidifiant rapidement et formée par de l'amide pyromucique impure; les produits moins facilement condensables renferment de petites quantités de pyrrol ou d'un de ses dérivés. L'amide est purifiée par des sublimations successives. L'ébullition avec l'eau de baryte la transforme en ammoniac et acide pyromucique; elle fond à quelques degrés au-dessous de $140-142^{\circ}$, point de fusion indiqué par Wallach et par Ciamician et Dennstedt. La distillation sèche de l'isosaccharate d'ammonium, ou le chauffage à 220° de l'acide isosaccharique avec 2 fois son poids de carbonate d'ammonium solide, fournit les mêmes produits, amide pyromucique, et pyrrol ou dérivés en très faible quantité.

S'appuyant sur les faits qui précèdent, les auteurs assignent aux anhydrides de la diamide et de l'anilide isosacchariques décrits plus haut les formules de constitution suivantes :



Amide dioxytétrahydrofurfuranedicarbonique



Anhydride dioxytétrahydrofurfuranedicarbonique.

Constatant les analogies qui existent entre les formules de constitution du furfurane, du pyrrol et du thiophène, les auteurs se proposent d'obtenir au moyen de l'acide isosaccharique des dérivés du thiophène. En chauffant 1 partie d'acide isosaccharique avec 2 parties de sulfure de baryum, à 210° pendant six heures, ils ont obtenu un corps cristallisé, fusible à 127°, présentant avec l'acide sulfurique et l'isatine la réaction de l'indophénine, et qui semble être un mélange d'un cinquième d'acide thiophénecarbonique et de quatre cinquièmes d'acide pyromucique. A. FB.

Préparation de l'aldéhyde benzoïque paranitrée par l'action du chlorure de chromyle sur le nitrotoluène; V. de RICHTER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1060). — L'auteur, en répétant les expériences d'Étard sur l'action du chlorure de chromyle sur le nitrotoluène, n'a pu obtenir la nitrotoluénone décrite par ce dernier (*Ann. ch. phys.* [5], t. 33, p. 275). En revanche, il a réussi à transformer quantitativement le paranitrotoluène en aldéhyde p.-nitrobenzoïque; l'orthonitrotoluène, au contraire, n'a fourni que de petites quantités d'aldéhyde orthonitrobenzoïque.

Préparation de l'aldéhyde p.-nitrobenzoïque. — On dissout 20 grammes de paranitrotoluène dans 80-100 grammes de sulfure de carbone; on ajoute 45 grammes de chlorure de chromyle par petites portions, et on laisse reposer pendant quelques jours. Par le repos, il se sépare une combinaison ayant pour formule

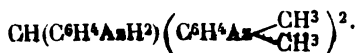


on filtre, on lave au sulfure de carbone, et on essore à la trompe. On décompose le produit par l'eau, on élimine le sulfure de carbone par l'ébullition, et on purifie le produit par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi 60-70 0/0 du poids du paranitrotoluène employé.

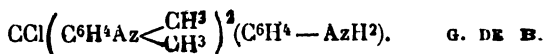
L'aldéhyde paranitrobenzoïque fond à 107°; l'acide nitrique, même fumant, ne donne pas de dérivé nitré, mais transforme simplement l'aldéhyde en acide benzoïque paranitré.

Ce procédé de préparation pourrait être utilisé industriellement pour la préparation de matières colorantes dérivées de la rosaniline.

Par exemple, en condensant l'aldéhyde paranitrobenzoïque avec de la diméthylaniline, on obtient un corps qui, réduit par le zinc en poudre, fournit de la *tétraméthylparaleucaniline*



Cette dernière, oxydée en liqueur acide par le peroxyde de plomb, se transforme aisément en *violet tétraméthylé*, dont le chlorhydrate a pour formule



Action de l'acide sulfurique sur l'alcool phtalique ;
E. HJELT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1538). — En chauffant au bain-marie de l'alcool phtalique avec 20 parties d'acide sulfurique à 66 0/0 de H_2SO_4 , la liqueur se trouble vers 70°; en interrompant brusquement l'action de la chaleur et en traitant par l'éther, on obtient un sirop épais, incristallisable, non volatil avec la vapeur d'eau, qui paraît s'être formé aux dépens de 2 molécules d'alcool phtalique, par élimination de 1 molécule d'eau; sa formule est $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ce produit, chauffé avec de l'acide sulfurique de concentration moyenne, se transforme en un anhydride solide, qui prend également naissance lors de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool phtalique. Ce produit de condensation paraît avoir pour formule $(\text{C}_8\text{H}_8\text{O})$; il est insoluble dans tous les dissolvants et doué d'une stabilité remarquable; il fond à une température élevée en se carbonisant. Ce corps est probablement identique avec la matière obtenue par Grimaux en faisant agir l'eau à 200° sur le bromure de xylène.
 G. DE B.

Préparation de la quinone et de l'hydroquinone ;
R. NIETZKI (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1467). — A un mélange de 1 partie d'aniline, 25 parties d'eau et 8 parties d'acide sulfurique, on ajoute peu à peu, en refroidissant fortement, une dissolution concentrée de bichromate de sodium; il se forme d'abord une coloration verte, virant au noir bleu. En continuant l'addition du bichromate, on obtient une liqueur brune, trouble, dans laquelle naissent des cristaux de quinone et de quinhydrone. On réduit le tout par un courant d'acide sulfureux, on filtre et on épuise par l'éther. Par évaporation du dissolvant, on obtient jusqu'à 85 0/0 du poids de l'aniline employée en hydroquinone.

La quinone s'obtient très facilement en partant de l'hydroquinone. On dissout 1 partie d'hydroquinone dans la moindre quantité d'eau

possible; on ajoute 2 parties d'acide sulfurique, et peu à peu, en refroidissant, du bichromate de sodium jusqu'à ce que la quinhidrone verte formée en premier lieu se transforme en quinone jaune. On filtre, on lave et on dessèche. Le rendement est à peu de chose près le rendement théorique.

G. DE B.

Sur l'oxydation du cymène et sur le prétendu α -nitrocymène; O. WIDMAN et J.-A. BLADIN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 583). — L'oxydation du cymène par le permanganate de potassium en solution alcaline à la température du bain-marie, fournit un mélange d'acides téréphtalique et oxypropylbenzoïque. Pour les séparer, on filtre le produit de la réaction et on l'acidule par l'acide chlorhydrique : l'acide téréphtalique se dépose; on n'a plus qu'à épuiser le liquide par l'éther, et on obtient par évaporation de ce réactif l'acide oxypropylbenzoïque en longues aiguilles incolores, fusibles à 156-157°.

On sait que Landolph et Fittica ont obtenu presque simultanément, par l'action de l'acide nitrique sur le cymène, deux nitrocymènes : l'un, liquide (α), l'autre, solide (β). (*Bull. Soc. chim.*, t. 30, p. 557; *ibid.*, t. 33, p. 404.)

L'oxydation de l' α -nitrocymène au moyen du permanganate de potassium en solution alcaline n'a fourni aux auteurs qu'un mélange d'acides téréphtalique et oxypropylbenzoïque fusible à 156-157°, sans trace de produit azoté. Ils ont donc été conduits à reprendre l'étude de ce prétendu nitrocymène.

En opérant d'après les indications de Fittica, ils ont obtenu un produit volatil avec la vapeur d'eau, et soluble dans l'éther, qui se scinde par la distillation en deux fractions principales : l'une, bouillant à 175°, est du cymène inaltéré; l'autre, passant à 222°,5-224°, est la *paracrésylméthylacétone* $\text{CH}_3\text{-C}^6\text{H}_4\text{-COCH}_3$.

Cette acétone paraît identique avec celle qu'ont obtenu successivement Michaelis et Claus dans l'action de l'anhydride acétique et du chlorure d'acétyle sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium.

Le dérivé dibromé $\text{C}^9\text{H}^8\text{Br}_2\text{O}$ forme des lamelles incolores fusibles à 99°.

L'acétoxime $\text{CH}_3\text{.C}^6\text{H}_4\text{-C(AzOH)-CH}_3$ forme des cristaux incolores et brillants, fusibles à 88°, solubles dans l'alcool et dans l'éther de pétrole, insolubles dans l'eau.

Le dérivé phénylhydrazinique $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}^7\text{H}_7 \end{matrix} > \text{C} = \text{Az-AzH.C}^6\text{H}_5$ cristallise en prismes incolores, fusibles à 97°.

Les auteurs rappellent, en terminant, que von Gerichten a démontré, il y a quelques années (*Bull. Soc. chim.*, t. 32, p. 64), que le nitrocymène solide n'est pas non plus un nitrocymène. On ne connaît donc actuellement aucun mononitrocymène. AD. F.

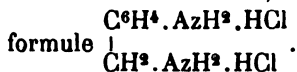
Sur une benzylamine amidée; H. AMSEL et A.-W. HOFMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1284). — Après une série d'essais infructueux pour obtenir une amidobenzylamine, les auteurs se sont arrêtés au procédé essayé autrefois par Strakosch (t. 20, p. 550) : formation du dérivé acétylé de la benzylamine, nitration et réduction ; enfin saponification.

Acétylbenzylamine $C^6H^5.CH^3.AzH(C^2H^3O)$. — On chauffe à l'ébullition, pendant trois heures, un mélange de benzylamine avec un excès d'acide acétique cristallisable, puis on distille. Le dérivé acétylé ainsi obtenu bout au-dessus de 300° (275° suivant Strakosch; 300° d'après Rudolph); il fond à $60-61^\circ$ (36° , Strakosch; 59° , Rudolph); il est soluble dans l'eau, l'éther de pétrole, l'alcool et l'éther.

Nitrobenzylacétamide $C^6H^4(AzO^2)CH^3.AzH.C^2H^3O$. — On dissout peu à peu le composé précédent dans l'acide nitrique fumant et fortement refroidi; on verse ensuite la solution dans l'eau, et on précipite par l'ammoniaque. On obtient finalement de belles aiguilles blanches, fusibles à 125° , solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'éther et dans la benzine.

Oxydé par le mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potassium, ce dérivé fournit de l'acide paranitrobenzoïque.

Amidobenzylamine. — On prépare aisément la base en soumettant la nitrobenzylacétamide à l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique : le groupe acétyle est éliminé dans la réduction. On n'a plus qu'à traiter par l'acide sulfhydrique et à évaporer pour obtenir le *chlorhydrate*, en belles aiguilles très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, répondant à la



Le *chloroplatinate* $2(C^7H^{10}Az^2.2HCl)PtCl^4$ cristallise en aiguilles; le *chlorostannate* forme des octaèdres.

La base libre est un liquide huileux, presque incolore, ayant à 20° une densité de 1,08, et bouillant à $268-270^\circ$; elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Urée de l'amidobenzylamine $C^6H^4.AzH.CO.AzH^3$
 $CH^3.AzH.CO.AzH^3$. — On évapore

au bain-marie un mélange à parties égales de cyanate de potassium et de chlorhydrate d'amidobenzylamine, et on fait cristalliser le produit dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de petites aiguilles groupées en étoiles, fusibles avec décomposition à 197°.



Sulfo-urée $\text{CH}^2\cdot\text{AzH}\cdot\text{CS}\cdot\text{AzH}^2$. — Même préparation, au moyen

du sulfocyanate de potassium. Aiguilles fusibles à 176°.

Chauffée avec du sulfure de carbone, l'amidobenzylamine fournit un dégagement d'hydrogène sulfuré et un composé solide, presque insoluble dans la plupart des dissolvants, et fusible à 139°.

AD. F.

Sur quelques dérivés de la triphénylamine; C. HEYDRICH (*D. ch. G.*, t. 19, p. 758). — *Hexaphényl-p.-rosaniline* $\text{C}(\text{OH})(\text{C}^6\text{H}^4\text{Az})\text{C}^6\text{H}_5^3$. — On chauffe pendant quatre

heures, à 180-200°, de la triphénylamine avec de l'oxychlorure de carbone. Le produit de la réaction est traité par l'éther; on redissout le résidu dans l'acétone, on filtre et on évapore. On obtient ainsi une masse bronzée, cassante, douée d'éclat métallique rouge, constituée par le chlorhydrate de la matière colorante. Il est nécessaire de ne pas dépasser la température de 220°, sous peine de voir se former un produit insoluble dans tous les dissolvants usuels. La base libre s'obtient en ajoutant de l'ammoniaque à la solution alcoolique du chlorhydrate; le précipité est redissous dans la benzine et précipité par l'alcool. Ce corps se dissout en bleu violet dans l'acide sulfurique concentré; par addition d'alcool, le liquide devient d'un bleu pur. L'eau précipite le sulfate en flocons bleus.

On obtient un produit analogue à l'hexaphénylrosaniline, en chauffant pendant quatre heures, à 160°, de la triphénylamine avec de la benzine et de l'iodoforme.

La triamidotriphénylamine, obtenue par réduction de la trinitrotri-phénylamine, précipite par une dissolution alcoolique d'acide picrique. Le picrate renferme 3 molécules d'acide picrique, et cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles enchevêtrées, d'un jaune verdâtre.

Le chloroplatinate $2\text{Az}(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2\cdot\text{HCl})^3\cdot 3\text{PtCl}^4$ cristallise en petites aiguilles, solubles en vert dans une grande quantité d'eau.

Chlorométhylate d'hexaméthyltriamidotriphénylamine



On chauffe pendant six heures, à 180-200°, du chlorhydrate de

triphenylamine avec un excès d'alcool méthylique. Le chloroplatinate forme une poudre verdâtre.

La solution aqueuse de chlorhydrate de triamidotriphenylamine, traitée par le peroxyde de manganèse fraîchement précipité, fournit un liquide d'un beau vert bleuâtre; à chaud, la couleur disparaît. Le dichromate de potassium donne une liqueur bleue qui, par addition d'un excès d'oxydant, fournit un précipité vert bleuâtre. Le chlorure ferrique donne une coloration bleue, virant petit à petit au violet. Une solution de triamidotriphenylamine dans l'acide acétique, additionnée de chloranile, donne une coloration d'un vert bleuâtre. Si on remplace la base par son chlorhydrate; il se forme une matière colorante d'un beau rouge fuchsine. Cette substance donne les réactions colorées des safranines, sauf la fluorescence.

G. DE B.

Dérivés benzyléniques; E. LELLMANN et C. STICKEL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1604-1613). — *O.-trinitrotribenzylamine* ($C^6H^4.AzO^2.CH^2$) ^3Az . — On l'obtient en chauffant, en tube scellé, un mélange d'ammoniaque aqueuse et de chlorure d'*o.-nitrobenzyle*. Elle cristallise en longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 157°, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans la benzine.

O.-nitrobenzylaniline $C^6H^4(AzO^2).CH^2.AzH.C^6H^5$. — On chauffe pendant deux heures, au bain-marie, un mélange de chlorure d'*o.-nitrobenzyle* (1 molécule) et d'aniline (2 molécules) en solution alcoolique. Le produit de la réaction est lavé à l'alcool, puis à l'acide acétique, et enfin traité par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi des aiguilles répondant à la formule $C^{13}H^{12}Az^2O^2.HCl + 3H^2O$. Ce chlorhydrate perd son eau à 60°. Le chloroplatinate et le sulfate correspondants sont bien cristallisés. La base elle-même se présente en aiguilles rougeâtres et brillantes, fusibles à 44°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, peu solubles dans l'éther de pétrole.

Abandonnée en tube scellé à la température ordinaire, cette base perd son éclat et devient fusible à 57° sans changer de composition. Les cristaux fusibles à 57° appartiennent au système clinorhombique; ceux qui fondent à 44° sont tricliniques.

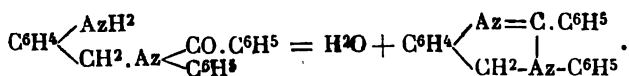
O.-dinitrotribenzylaniline $\{C^6H^4(AzO^2).CH^2\}^2AzC^6H^5$. — Cette base se produit en même temps que la précédente, et entre en solution pendant le lavage à l'acide acétique. Elle cristallise en aiguilles d'un jaune verdâtre, fusibles à 206°.

Benzoyl-o.-nitrobenzylaniline $C^6H^4(AzO^2)CH^3.Az \begin{smallmatrix} \swarrow CO.C^6H^5 \\ \searrow C^6H^5 \end{smallmatrix}$.

— Préparé par l'action de l'anhydride benzoïque à 120° sur l'o.-nitrobenzylaniline, ce dérivé se présente en cristaux fusibles à 101°, très solubles dans le chloroforme, moins solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable.

Phénylbenzylènebenzénylamidine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \swarrow Az = C.C^6H^5 \\ \searrow CH^3 - | Az.C^6H^5 \end{smallmatrix}$ —

Une solution acétique du dérivé précédent est chauffée, pendant trois heures, avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique; après refroidissement, on élimine l'étain et l'acide chlorhydrique par le sulfure d'ammonium, et on fait cristalliser dans l'éther. On obtient des aiguilles blanches, fusibles à 114°,5, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, peu solubles dans la ligroïne. Ce composé a pris naissance par la déshydratation interne du dérivé amidé formé tout d'abord :



Le *chlorhydrate* $C^{20}H^{16}Az^3.HCl$ cristallise en fines aiguilles soyeuses.

O.-nitrobenzyl-p.-toluidine $C^6H^4(AzO^2)CH^3.AzH.C^6H^4.CH^3$. — On chauffe au bain-marie, pendant une heure, un mélange de chlorure de nitrobenzyle (1 partie) et de paratoluidine (4 parties); après refroidissement, on lave à l'acide acétique, et on fait recristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi des cristaux jaunes, fusibles à 72°, très solubles dans la plupart des réactifs usuels.

Le *chlorhydrate* $C^{14}H^{14}Az^2O^2.HCl$ cristallise en aiguilles. Le *chloroplatinate* est peu soluble; le *sulfate* forme des lamelles brillantes.

Acétyl-o.-nitrobenzyl-p.-toluidine $C^6H^4(AzO^2).CH^3.Az \begin{smallmatrix} \swarrow CO.CH^3 \\ \searrow C^7H^7 \end{smallmatrix}$.

— On chauffe à 130°, pendant trois heures, un mélange en proportions moléculaires de la base précédente et d'anhydride acétique; on reprend par le chloroforme, et on lave à la soude. On obtient finalement des cristaux fusibles à 65°.

P.-crésylbenzylène-éthénylamidine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \swarrow Az = C.CH^3 \\ \searrow CH^3 - | Az.C^7H^7 \end{smallmatrix}$ —

On prépare ce composé en traitant une solution acétique du corps précédent par l'étain et l'acide chlorhydrique. Il se présente en fines lamelles, fusibles à 79°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Benzylènimides $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ | \\ \text{CH}^2 \end{smallmatrix}$. — On chauffe, à 100°, un mélange

de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique, et on y verse du chlorure d'orthonitrobenzyle; il se fait aussitôt une vive réaction qu'on doit modérer en refroidissant la masse. L'addition d'eau au produit en sépare immédiatement un chlorostannate amorphe.

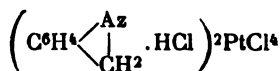
La base elle-même constitue une poudre grisâtre, amorphe. Le *chlorhydrate* est une masse transparente d'un jaune rougeâtre.

Le *chloroplatinate* $\left(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ | \\ \text{CH}^2 \end{smallmatrix} .\text{HCl} \right)^2 \text{PtCl}^4$ est une poudre

amorphe, d'un brun rougeâtre.

Le chlorure de p.-nitrobenzyle se comporte vis-à-vis de l'étain et de l'acide chlorhydrique comme son isomère ortho. La benzylènimide ainsi obtenue est amorphe; il en est de même du *chlorhy-*

drate $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ | \\ \text{CH}^2 \end{smallmatrix} .\text{HCl}$ et du *chloroplatinate*

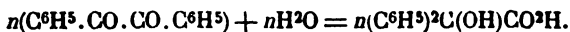


correspondants.

AD. F.

Sur l'isobenzile et sur l'action de la lumière solaire sur quelques substances organiques; H. KLINGER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1862-1874). — *Isobenzile*. — L'isobenzile (voy. t. 40, p. 488) se dissout très aisément dans l'éther; mais la solution, abandonnée à elle-même dans un vase fermé, laisse bientôt déposer l'isobenzile en grands cristaux tabulaires, brillants, appartenant au système clinorhombique.

La potasse alcoolique dissout l'isobenzile en donnant un liquide violet foncé, qui se décolore par un excès d'alcali; la solution, traitée par l'acide carbonique et privée d'alcool par évaporation, abandonne à l'éther un produit huileux; l'addition ultérieure d'acide sulfurique au liquide épuisé par l'éther donne un précipité formé d'acides benzoïque et benzilique; ce dernier acide a pris naissance suivant l'équation



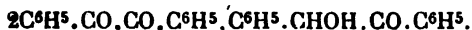
L'acide nitrique concentré convertit l'isobenzile en un mélange d'acide benzoïque et de benzile.

Benzilbenzoïne. — Lorsqu'on abandonne à la lumière directe du soleil des tubes renfermant une solution étherée de benzile, on les voit au bout de quatre à six heures se remplir de cristaux, formés

d'aiguilles groupées en étoiles, fusibles à 184-185°, et présentant sensiblement la même composition centésimale que le benzile.

Les eaux mères renferment en solution de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide benzoïque, et de l'acide benzilique.

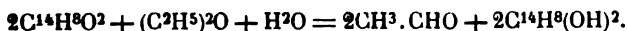
Le nouveau corps se dédouble par la fusion, ainsi que par l'ébullition avec la benzine ou avec l'alcool, en benzile et en benzoïne. D'après cela, l'auteur lui donne le nom de benzilbenzoïne, en l'envisageant comme une combinaison de benzile et de benzoïne ayant pour formule



Lorsqu'on chauffe à l'ébullition un mélange de benzilbenzoïne et de potasse aqueuse, on obtient une solution d'un violet foncé, qui s'éclaircit peu à peu au contact de l'air, et devient tout à fait incolore par le refroidissement. Le liquide filtré chaud laisse déposer un mélange de benzile et de benzoïne, et les eaux mères renferment en dissolution de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide benzoïque et de l'acide benzilique.

Chauffée dans les mêmes conditions avec de la potasse aqueuse, au contact de l'air, la benzoïne fournit de l'aldéhyde benzoïque, du benzhydrol, de l'acide benzoïque et de l'acide benzilique. Cette réaction peut être utilisée comme procédé de préparation de l'acide benzilique : on chauffe pendant cinq heures, dans un courant d'air, un mélange de benzoïne (15^{gr}), d'hydrate de potassium (20^{gr}) et d'eau (250-300^{gr}) ; on laisse refroidir, on épuise par l'éther et on ajoute à la solution aqueuse un excès de potasse, qui précipite le benzilate de potassium en lamelles nacrées.

Phénanthrène-quinone. — Lorsqu'on expose à la lumière directe du soleil une solution de phénanthrène-quinone dans l'éther aqueux, ce corps se convertit très rapidement en phénanthrène-hydroquinone ; il se forme en même temps de l'aldéhyde. L'équation est la suivante :

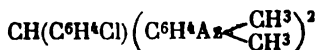


La phénanthrène-hydroquinone a été identifiée par sa transformation en diacétylphénanthrènehydroquinone $C^{14}H^8(OC^2H^3O)^2$ fusible à 200-202°, et en phénanthrène-quinhydrone fusible à 167-169°.

AD. F.

Sur les produits de condensation des bases aromatiques avec les aldéhydes ; A. KAESWURM (*D. ch. G.*, t. 19, p. 742). — *Aldéhyde parachloro-benzoïque et diméthylaniline.* — On chauffe au bain-marie, en évitant autant que possible

l'accès de l'air, l'aldéhyde avec un léger excès de diméthylaniline en agitant fréquemment. On traite par la vapeur d'eau pour éliminer les corps non entrés en réaction, et on purifie la masse, qui fond sous l'eau, par cristallisation dans la benzine et dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles étoilées, fusibles à 142-143°, solubles dans la benzine et ses homologues, peu solubles dans l'alcool, et insolubles dans l'eau. Les sels de cette leucobase



sont cristallins et solubles dans l'eau.

Par oxydation du sulfate par un excès de peroxyde de manganèse hydraté, on obtient une matière colorante verte qu'on précipite par le sel marin. Le précipité, redissous dans l'eau et traité par un alcali, fournit la base libre qu'on obtient à l'état de pureté par des cristallisations répétées dans l'alcool, l'éther et la benzine. La base pure est incolore, mais s'altère assez rapidement à l'air. Elle fond à 144-146° en se colorant fortement en vert.

Aldéhyde parachlorobenzoïque et diéthylaniline. — On obtient un résultat favorable en chauffant pendant quelques heures à 110-115° un mélange d'aldéhyde, de diéthylaniline et d'une quantité d'acide oxalique égale à la quantité d'amine tertiaire employée. On purifie le corps obtenu comme le dérivé méthylique correspondant. La base fond à 110°; le carbinol obtenu par oxydation forme des lamelles colorées en rose pâle, et fusibles à 120-121°. Les nuances obtenues en teinture sont les mêmes que celles du dérivé méthylique. On sait que les matières colorantes correspondantes non chlorées diffèrent notablement entre elles, le vert de diéthylaniline (vert brillant) étant beaucoup plus jaune que le vert de diméthylaniline (vert malachite).

Aldéhyde parachlorobenzoïque et diphenylamine. — La leucobase est amorphe. Oxydée en solution alcoolique par le chloranile, elle fournit une belle matière colorante bleue.

Aldéhyde paranitrobenzoïque et diéthylaniline. — La condensation s'effectue aisément à 100° sous l'influence de l'acide oxalique; le rendement est théorique. La leucobase cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 113°, très stables à l'air.

Le chloranile la transforme en une matière colorante verte, dont la nuance n'est pas plus jaune que celle obtenue au moyen de l'aldéhyde p.-nitrobenzoïque et de la diméthylaniline.

La leucobase, réduite par le zinc en poudre et l'acide chlorhydrique, fournit de la tétraéthyl-p.-leucaniline qui cristallise dans

l'alcool en aiguilles fusibles à 118°. Par oxydation, elle fournit une belle matière colorante violette. Son dérivé acétylé fournit par oxydation une matière colorante verte, qui doit être envisagée comme le vert malachite acétyl-para-amidé.

G. DE B.

Sur les produits de condensation de l'hydrate de chloral avec les amines aromatiques tertiaires; P. BOESSNECK (*D. ch. G.*, t. 19, p. 365). — En chauffant un mélange de diméthylaniline, de chloral et de chlorure de zinc, on obtient un produit de condensation qui a pour formule $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})[\text{C}_6\text{H}_4\text{Az}(\text{CH}_3)_2]$.

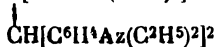
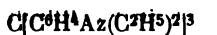
Cette substance, chauffée au bain-marie avec la quantité calculée de potasse alcoolique, fournit l'aldéhyde diméthyl-p.-amido-benzoïque $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COH})[\text{Az}(\text{CH}_3)_2]$. On évapore l'alcool et on purifie le résidu par cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool. Le rendement est très satisfaisant.

En chauffant à 170° un mélange de diméthylaniline, de chlorure de zinc et d'aldéhyde diméthyl-p.-amidobenzoïque, on obtient de l'hexaméthylparaleucaniline.

La condensation s'effectue d'une manière beaucoup plus nette en faisant passer un courant de gaz HCl à travers le mélange d'aldéhyde et de diméthylaniline. Lorsque le liquide est saturé, on chauffe pendant une heure au bain-marie; on verse dans l'eau bouillante, on rend la liqueur alcaline et on entraîne la diméthylaniline inattaquée par un courant de vapeur d'eau. La leucobase obtenue est purifiée par cristallisation dans l'alcool.

Action de l'hydrate de chloral sur la diéthylaniline. — On obtient, suivant la température à laquelle on opère, des produits très divers.

En chauffant pendant cinq heures à 100°, un mélange de 20 parties d'hydrate de chloral, 50 parties de diéthylaniline et 10 parties de chlorure de zinc, il se forme un dérivé de l'éthane, qui a pour formule



On traite le produit de la réaction par l'acide sulfurique étendu, on ajoute de l'ammoniaque en excès, on reprend par l'éther la masse visqueuse; le résidu est blanc et constitué par le composé en question. Cette substance est plus soluble dans l'alcool que le dérivé correspondant de la série méthylque; elle fond à 158°; par oxydation, elle fournit une matière colorante d'un vert bleuâtre.

Si l'on chauffe pendant plusieurs jours, à 40°, un mélange de 20 parties d'hydrate de chloral, de 60 parties de diéthylniline et de 10 parties de chlorure de zinc, la réaction est tout autre et le produit de condensation qui prend naissance a pour formule



Pour isoler ce produit, on reprend la masse par l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'ammoniaque en excès et on épuise par l'éther; on évapore le dissolvant, et on distille la diéthylniline en excès, au moyen d'un courant de vapeur d'eau; on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique concentré et on abandonne à la cristallisation. Il ne tarde pas à se former au sein de la liqueur des cristaux cubiques, constitués par le chlorhydrate $\text{CCl}^3.\text{CH}.\text{OH}.\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2.\text{HCl}$. La base est une huile jaune, qui se solidifie par addition d'acide chlorhydrique.

En faisant bouillir ce produit avec la potasse alcoolique, on obtient de l'aldéhyde diéthyl-paramidobenzoïque, qui cristallise dans l'éther en aiguilles fusibles à 41°.

G. DE B.

Sur des combinaisons de l'aniline ou de la toluidine avec le méthylmercaptan perchloré; E. RATHKE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 395). — Le méthylmercaptan perchloré $\text{CCl}^3.\text{SCl}$ réagit sur l'aniline à molécules égales en donnant un produit de condensation qui a pour formule $\text{CCl}^3.\text{S}.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5$. La dissolution étherée de ce corps, traitée par la potasse ou l'ammoniaque alcooliques, fournit une substance azotée qui a pour

formule $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az} \begin{array}{c} \text{CCl}^3 \\ \diagup \\ \text{S} \end{array}$. Ce corps cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 140°, et se décomposant rapidement en dégageant des vapeurs d'azobenzol.

La paratoluidine donne des réactions analogues. On obtient un produit $\text{CCl}^3.\text{S}.\text{AzH}.\text{C}^7\text{H}^7$ très instable, que les alcalis transforment en $\text{CCl}^3.\text{S}.\text{AzC}^7\text{H}^7$. Ce dernier corps cristallise en fines aiguilles, fusibles à 138° en se volatilissant; il est doué en général d'une stabilité moindre que le dérivé correspondant de l'aniline.

L'orthotoluidine fournit un corps chloré $\text{CCl}^3.\text{S}.\text{AzH}.\text{C}^7\text{H}^7$ qui est liquide, que les alcalis transforment en $\text{CCl}^3.\text{S}.\text{Az}.\text{C}^7\text{H}^7$. Ce dernier est incolore et fond à 134° en se décomposant.

G. DE B.

Sur la réaction de Sandmeyer; E. LELLMANN et A. REMY (*D. ch. G.*, t. 19, p. 810). — L'explication de la réaction, découverte par Sandmeyer, entre les chlorures diazoïques et

les sels cuivreux, repose sur une hypothèse, l'existence de combinaisons instables du chlorure diazoïque avec le chlorure cuivreux.

Les auteurs sont parvenus à isoler deux de ces composés instables.

Lorsqu'on verse avec précaution une solution de bromure de diazo- β -naphtaline dans une solution bromhydrique de bromure cuivreux, on voit se déposer un précipité rouge de feu ayant pour composition $C^{10}H^7Az.AzBr.Cu^2Br^2$. Si, au contraire, on verse le bromure cuivreux dans la solution de bromure de diazonaphtaline, on obtient un précipité noir, en même temps qu'il se dégage de l'azote.

On obtient par un procédé analogue le composé



sous la forme d'un précipité jaune clair; il est plus instable que le précédent et se décompose presque immédiatement avec dégagement d'azote.

AD. F.

Méthodes générales pour déterminer la constitution des diamines aromatiques; E. LELLMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 808). — L'auteur a indiqué dans un mémoire antérieur (*Bull.* t. 45, p. 919) quelques réactions générales permettant de déterminer la position relative des groupes amidogènes dans les noyaux aromatiques. Les recherches récentes entreprises par Lawson (*D. ch. G.*, t. 18, p. 2425. — *Bull.*, t. 46, p. 124) paraissaient démontrer que les règles établies par l'auteur ne s'appliquaient pas à la série de la naphtaline.

En reprenant le travail de Lawson, l'auteur est arrivé à des résultats qui confirment au contraire les règles qu'il avait précédemment établies. C'est ainsi qu'en chauffant pendant une heure au bain-marie une solution alcoolique de naphtylène-diamine avec un excès d'isosulfocyanate d'allyle, on obtient par évaporation la diallylnaphtylènedisulfo-urée $C^{10}H^6(AzH.CS.AzH.C^3H^5)^2$, en fines aiguilles soyeuses.

Chauffée à 170-200°, cette di-urée perd les éléments de la sulfo-urée et se transforme en naphtylènesulfo-urée $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} AzH \\ \diagup \quad \diagdown \\ AzH \end{smallmatrix} CS$.

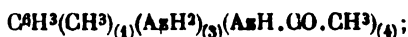
Le phénylsénévol s'unit également avec la naphtylènediamine, lorsqu'on chauffe un mélange de ces deux corps en présence d'alcool. Le précipité cristallin ainsi obtenu donne à 180-200° un sublimé de diphenylsulfo-urée.

Ces deux exemples montrent que, de même que les autres

orthodiamines aromatiques, la naphtylènediamine fournit aisément des produits d'addition avec les sénévolés.

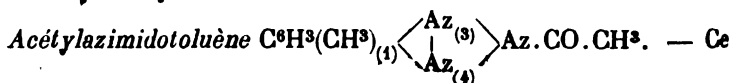
AD. F.

Sur l'acétylorthotoluylnèdianiline et sur l'acétylazimidotoluène; P. BUESNECK (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1757), — *Acétylorthotoluylnèdianiline*



— On chauffe au bain-marie du m.-nitro-p.-acétotoluide avec de l'eau, de l'acide acétique et un excès de tournure de fer; lorsque la couleur jaune du dérivé nitré a disparu, on ajoute de la soude jusqu'à réaction fortement alcaline, et on fait bouillir pour précipiter tout le fer. Le liquide filtré chaud laisse, par refroidissement, déposer l'acétylorthotoluylnèdianiline en lamelles fusibles à 130-131°, assez solubles dans l'eau bouillante, la benzine, l'éther et l'alcool.

Soumise à la distillation, cette base perd de l'eau et se convertit en éthényl-toluylnèeamidine.



composé prend naissance lorsqu'on traite l'acétylorthotoluylnèdianiline en solution chlorhydrique par le nitrite de sodium : il se dépose en aiguilles incolores, fusibles à 130°,5; il bout sans altération.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne de l'orthotoluylnèdianiline.

Chauffé avec de l'acide sulfurique dilué, il perd de l'acide acétique et se transforme en sulfate d'azimidotoluène. Ce sel a été caractérisé par sa transformation en *chloroplatinate*



ce dernier cristallise en lamelles brillantes d'un jaune d'or.

AD. F.

Sur la pentaméthylènediamine et la tétraméthylènediamine; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 780). — L'auteur a précédemment annoncé (*Bull.*, t. 46, p. 161) que l'hydrogénation du cyanure de triméthylène fournit de l'ammoniaque, de la pentaméthylènediamine et de la pipéridine. Pour isoler la pentaméthylènediamine, le meilleur procédé est le suivant : le mélange des chlorhydrates est lavé à l'alcool absolu, qui dissout le sel de pipéridine; le chlorhydrate de pentaméthylènediamine ainsi purifié

est alors additionné de lessive concentrée de potasse et de potasse solide, et le liquide obtenu est enfin séché sur la potasse fondue, puis rectifié au thermomètre.

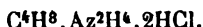
La pentaméthylènediamine bout à 178-179° et se prend dans un mélange réfrigérant en cristaux qui fondent à la température ordinaire.

Le chloraurate, le picrate, le chloromercurate sont très solubles et cristallisables; le periodure se présente en beaux cristaux presque noirs.

La réduction du cyanure d'éthylène par le sodium et l'alcool est moins régulière que celle du cyanure de triméthylène; il se produit plus d'ammoniaque et l'on n'obtient que peu de tétraméthylènediamine et de pyrrolidine. On doit opérer à une température moins élevée que pour le cyanure de triméthylène.

La réduction achevée, on distille l'alcool, qui entraîne l'ammoniaque et une portion de la pyrrolidine; le résidu est ensuite distillé dans un courant de vapeur d'eau surchauffée, et les bases ainsi entraînées sont transformées en chlorhydrates.

Pour purifier le chlorhydrate de tétraméthylènediamine, il suffit de le soumettre à quelques cristallisations dans l'alcool à 85 0/0; on l'obtient ainsi en lamelles incolores ayant pour formule



La base libre, obtenue en distillant dans un vase de cuivre un mélange du chlorhydrate et de potasse solide, et en desséchant sur la potasse fondue le produit de cette distillation, est un liquide incolore, bouillant à 158-160°. Elle se prend à basse température en cristaux fusibles à 23-24°.

Le chloroplatinate $C^4H^8.Az^2H^4.2HCl.PtCl^4$ cristallise en aiguilles. Le chloraurate, le picrate sont des précipités cristallins peu solubles.

La pyrrolidine, qui prend naissance dans la réduction du cyanure d'éthylène, peut être isolée comme il suit: le mélange des chlorhydrates est traité par la soude, et la solution alcaline épuisée par l'éther, qui ne dissout que la pyrrolidine.

Celle-ci a été identifiée par la formation du chloroplatinate, du chloraurate $C^4H^8Az.HCl.AuCl^3$, fusible à 206°, etc.

L'auteur ajoute, en terminant, que sa méthode de transformation des cyanures en amines paraît s'appliquer aux monocyanures comme aux dicyanures. C'est ainsi qu'elle permet de transformer le cyanure de benzyle en phényléthylamine (bouillant à 194,5-195°).

Sur la cantharidine et les dérivés de l'orthoxylène ; J. PICCARD (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1404). — A ses travaux antérieurs, à l'occasion du travail de M. Homolka (t. 48, p. 765), l'auteur ajoute les indications suivantes.

I. Préparation de l'acide cantharique et du corps iodé $C^{10}H^{12}I^2O^3$.

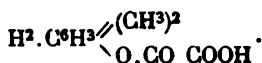
— La cantharidine du commerce, broyée en présence d'éther, puis séchée, est chauffée pendant 4 heures à 85° avec 4 fois son poids d'acide iodhydrique concentré ($D = 1,96$); on évapore rapidement à sec au bain-marie le produit de la réaction, réparti dans plusieurs capsules de porcelaine, et on épuise le résidu par de petites quantités d'alcool froid, qui ne dissout pas la cantharidine non attaquée, mais dissout l'acide cantharique et le composé iodé $C^{10}H^{12}I^2O^3$, bien que celui-ci soit presque insoluble dans l'alcool lorsqu'il est seul et cristallisé. La solution alcoolique, évaporée à consistance sirupeuse et abandonnée au froid pendant deux ou trois semaines, fournit une masse cristalline qu'on lave à l'alcool. Le composé iodé reste non dissous et peut être facilement purifié, car il est très soluble dans la benzine, le toluène, le chloroforme, très peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et la potasse froide, et cristallise très bien. On peut le considérer comme de la cantharidine dont un atome d'oxygène est remplacé par deux atomes d'iode; c'est un corps précieux parce que, bouilli avec de la potasse concentrée, il fournit du cantharène parfaitement pur.

Quant à l'acide cantharique dont on a une solution alcoolique, on peut le purifier de différentes manières. On ajoute à la solution chaude une grande quantité de toluène et on fait bouillir jusqu'à ce que tout l'alcool soit chassé : l'acide cantharique se dépose à l'état cristallin; ou bien on transforme l'acide en sel d'argent ou de plomb; on peut aussi profiter de ce que les sels de baryum et de cuivre sont solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau. Quel que soit le procédé employé, on réussit facilement à avoir un rendement de 75 0/0 d'acide cantharique pur, fusible à 298°.

II. Orthoxylène et cantharène. — Revenant sur un mode de préparation de l'orthoxylène pur déjà indiqué par lui (t. 33, p. 387), l'auteur rappelle la possibilité, non admise par quelques auteurs, de transformer par oxydation l'orthoxylène en acide orthotoluïque et acide phtalique.

Le cantharène $H^3C^6H^4 = (CH^3)_{(1,2)}$, ou dihydrure d'orthoxylène, doit être considéré comme le premier terpène possible, et le premier de l'orthosérie. Ce corps s'obtient comme il a déjà été dit, au moyen du corps iodé mentionné plus haut; l'acide cantharique

et la cantharidine le fournissent également lorsqu'on les chauffe à 300° avec de l'eau. L'acide cantharique serait peut-être, d'après cela, un éther de l'acide oxalique, et aurait la formule de constitution :



III. Lorsqu'on chauffe l'acide cantharique avec du perchlorure de phosphore et qu'on chasse l'oxychlorure formé, il reste un liquide incolore, soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, qui se décompose à la distillation, même dans le vide. Si dans la solution étherée de ce chlorure on fait passer du gaz ammoniac sec, et qu'après filtration du précipité gélatineux formé, on abandonne la solution à l'évaporation lente, on obtient des cristaux peu solubles dans l'éther, l'eau, la benzine, le chloroforme, très solubles dans l'alcool, neutres, azotés et non chlorés.

Si l'on fait passer le gaz ammoniac dans la solution alcoolique, on obtient un autre corps cristallin, non azoté et chloré, peut-être l'homologue du corps $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{I}^2\text{O}^3$.

A. FB.

Sur les acides croconique et leuconique ; R. NIETZKI et Th. BENCKISER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 772).

— En ajoutant de l'aniline à une dissolution alcoolique d'acide croconique, il se sépare des lamelles jaunes de croconate d'aniline; en chauffant la solution alcoolique au bain-marie, le sel perd 2 molécules d'eau, et on obtient la *dianilide croconique* $\text{C}^2(\text{OH})^2\text{O}(\text{AzC}^6\text{H}^5)^2$, en fines aiguilles rouges. L'anilide, chauffée avec de la soude, régénère l'acide croconique avec formation d'aniline; l'ammoniaque aqueuse fournit un acide particulier, l'*acide croconamique* $\text{C}^5\text{H}^3\text{AzO}^4$. Cet acide est monobasique. Les sels de baryum et d'argent sont peu solubles. Le sel ammoniacal cristallise en beaux prismes rouges, à reflets bleuâtres, ayant pour formule $\text{C}^5\text{H}^3\text{AzO}^4\text{AzH}^4$.

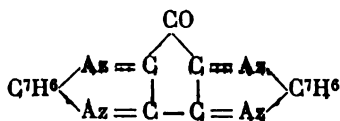
Action de la phénylhydrazine sur l'acide croconique. — En ajoutant du chlorhydrate de phénylhydrazine à la solution aqueuse d'un sel de l'acide croconique, il se sépare au bout de peu de temps un précipité cristallin, de couleur orangée, soluble dans l'alcool, et fusible au-dessus de 300°, qui a pour formule $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{Az}=\text{C}^5\text{O}^2(\text{OH})^2$.

Le sel de potassium $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{Az}=\text{C}^5\text{O}^2(\text{OK})^2$, cristallise en aiguilles presque noires, douées d'éclat cuivré.

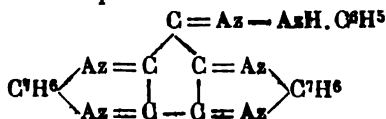
Action de l'o.-crésylène-diamine sur l'acide croconique. — En mélangeant à froid des dissolutions aqueuses d'acide croconique

et de chlorhydrate d'orthocrésylène-diamine, on obtient un produit de condensation, ayant pour formule $C^7H^6 \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^5\text{O}(\text{OH})^2 \end{smallmatrix}$, qui se sépare en fines aiguilles à reflets verts. Ce corps jouit des propriétés d'un acide dibasique; son sel potassique cristallise en aiguilles noires, à reflet métallique.

Action de l'α.-crésylène-diamine sur l'acide leuconique. — Le produit de condensation est soluble à chaud dans le chloroforme et cristallise par le refroidissement en belles aiguilles d'un jaune d'or, renfermant environ 20 0/0 de CHCl_3 . Le chloroforme ne se dégage en totalité que vers 140° . Le produit fond au-dessus de 300° et se sublime en partie sans se décomposer. Sa formule est $C^{19}H^{12}\text{Az}^4\text{O}$, et sa formule de structure est probablement la suivante

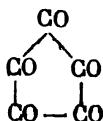


Chauffé avec de l'alcool et du chlorhydrate de phénylhydrazine, il échange un oxygène acétonique contre un reste de phénylhydrazine et fournit le corps



Ce dernier cristallise dans l'acide acétique en magnifiques aiguilles de couleur vermillon, qui ne présentent pas de point de fusion bien net. C'est une base faible qui forme avec les acides des sels d'un vert foncé.

D'après ces recherches, on peut admettre que l'acide leuconique anhydre a pour formule C^8O^6 , et est constitué par du penta-acétopentaméthylène.



G. DE B.

Sur l'acide quinonetétracarbonique; J.-U. NEF (*D. ch. G.*, t. 19, p. 516). — *Quinonetétracarbonate d'éthyle* $\text{C}^8\text{O}^2(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^4$. — On dissout l'éther azopyromellithique dans l'acide nitrique ($\text{D}=1,4$), on chauffe doucement au bain-marie et on précipite par l'eau la solution jaune ainsi obtenue. L'éther qui-

nonetétracarbonique se présente en belles aiguilles jaunes, fusibles à 148-150°, sublimables sans altération. Il se dissout à chaud dans la potasse faible sans fournir d'acide orcoïonique. Le chlorhydrate d'hydroxylamine le réduit en solution neutre ou acide.

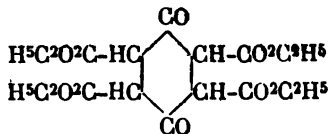
Hydroquinonetétracarbonate d'éthyle $C_6(OH)_2(CO_2C^2H_5)_4$. — On le prépare en réduisant le précédent par l'acide acétique et la poudre de zinc. Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 126-128°, sublimables sans altération; ses solutions dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique présentent une fluorescence bleue. Sa solution alcoolique donne, avec le chlorure ferrique, une coloration bleu-verdâtre.

Paradikétohexaméthylènetétracarbonate d'éthyle $C_{10}H_{24}O_{10}$. — Une solution alcoolique d'hydroquinonetétracarbonate d'éthyle est additionnée de poudre de zinc, puis d'acide chlorhydrique concentré; on filtre, on ajoute de l'eau, et on voit se déposer le nouveau composé en aiguilles incolores, qui perdent à 110° de l'eau de cristallisation et fondent à 142-144°.

La solution alcoolique se colore en rouge-cerise par le chlorure ferrique.

Le brome en solution sulfocarbonique ramène ce corps à l'état d'éther hydroquinonetétracarbonique.

La structure du paradikétohexaméthylènetétracarbonate d'éthyle se représente par la formule



AD. F.

Sur l'acide métanitrocuménylacrylique et sur ses dérivés; O. WIDMAN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 413-419). —

Acide m.-nitrocuménylacrylique $C^6H^3(AzO^3)$ $\begin{array}{l} \diagup \text{CH}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH}.\text{CO}^2\text{H} \end{array}$ $\begin{matrix} (4) \\ (3) \end{matrix}$ $\begin{matrix} (4) \\ (1) \end{matrix}$

— On chauffe pendant quatre heures à 170-175° un mélange de m.-nitrocuminol (4 p.), d'anhydride acétique (5 p.) et d'acétate de sodium anhydre (3 p.); le produit de la réaction se prend en cristaux jaunes; on reprend par l'alcool faible, on sursature par la potasse, on lave la solution alcaline à l'éther pour éliminer un produit huileux, et on précipite enfin par l'acide chlorhydrique. Après cristallisation dans la benzine, on obtient de longues lamelles transparentes, fusibles à 141°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel de potassium $C^{12}H^{12}AzO^4K$ est une masse cristalline, radiée.

Le sel de sodium $C^{12}H^{12}AzO^4Na + 3H^2O$ cristallise en aiguilles.

Le sel de baryum $(C^{12}H^{12}AzO^4)^2Ba + 5,5H^2O$ forme des lamelles soyeuses.

Le sel de calcium $(C^{12}H^{12}AzO^4)^2Ca + 3H^2O$ se présente en croûtes cristallines. Les sels de plomb, d'argent, de zinc, de cuivre sont amorphes.

L'éther éthylique $C^{12}H^{12}AzO^4.C^2H^5$ forme des lamelles rhombiques, brillantes, fusibles à $58-59^\circ$.

Acide m.-amidocuménylacrylique $C^6H^3(AzH^2) \begin{matrix} < CH(CH^3)^2 \\ < CH=CH-CO^2H \end{matrix}$

— On prépare ce composé en réduisant l'acide précédent par le sulfate ferreux et l'ammoniaque, à la température du bain-marie. La réaction terminée, on filtre, on concentre et on précipite par l'acide acétique. On obtient ainsi de belles lames hexagonales, incolores et brillantes, fusibles à 165° , peu solubles dans la benzine et dans l'éther, assez solubles dans l'alcool bouillant.

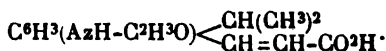
Le sel de potassium est très soluble dans l'eau; les sels de baryum et d'ammonium sont cristallisés.

Le chlorhydrate $C^{12}H^{12}AzO^4.HCl$ forme des aiguilles brillantes, très peu solubles dans l'eau.

Le chloroplatinate $(C^{12}H^{12}AzO^4.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$ cristallise en grands prismes jaunes, qui perdent leur eau à 110° .

Le sulfate $(C^{12}H^{12}AzO^4)^2SO^4H^2 + 2,5H^2O$ se présente en lamelles peu solubles.

Acide m.-acétamidocuménylacrylique



Longues aiguilles soyeuses, fusibles à 240° , peu solubles dans l'alcool, obtenues en triturant l'acide amidocuménylacrylique avec la moitié de son poids d'anhydride acétique, et en faisant recristalliser dans l'alcool bouillant.

Acide diacétamidocuménylacrylique $C^9H^{10} \begin{matrix} < Az(C^2H^3O)^2 \\ < CH=CH-CO^2H \end{matrix}$ —

On chauffe l'acide amidocuménylacrylique avec un excès d'anhydride acétique et on évapore le produit de la réaction; on obtient ainsi une masse huileuse, qui, par dissolution dans la potasse et précipitation par l'acide chlorhydrique, fournit de petites aiguilles fusibles à 236° , peu solubles dans l'alcool bouillant.

Acide m.-oxycuménylacrylique $C^6H^3(OH)(\alpha) \begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2H_{(1)} \end{matrix}$

— L'acide m.-amidocuménylacrylique est dissous dans la soude faible, et additionné de nitrite de potassium, puis d'acide sulfurique faible; quand le dégagement d'azote a cessé, on fait recristalliser le produit dans l'alcool. On obtient finalement des aiguilles ou des lamelles très solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'eau, fusibles à 205-206°.

Bromure d'acide m.-nitrocuménylacrylique



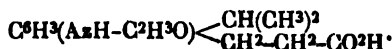
Lamelles rhomboïdales fusibles à 183-184°, obtenues par l'action du brome sur l'acide nitrocuménylacrylique solide.

Acide m.-amidocuménylpropionique



On traite par l'amalgame de sodium une solution alcaline d'acide m.-amidocuménylacrylique; on précipite ensuite par l'acide acétique et on fait recristalliser dans l'éther. Longues lamelles rectangulaires, fusibles à 103-105°, peu solubles dans l'eau.

Acide m.-acétamidocuménylpropionique



On triture l'acide amidocuménylpropionique avec la quantité théorique d'anhydride acétique et on fait recristalliser dans l'alcool : prismes courts et brillants, fusibles à 168°. AD. F.

Sur la thiocoumarine et sur quelques-uns de ses dérivés; F. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1661-1668). —

Thiocoumarine $C^6H^4 \begin{matrix} \text{CH} = \text{CH} - \text{CS} \\ \text{O} \end{matrix}$. — On chauffe à 120°, au bain

de paraffine, un mélange à parties égales de coumarine et de pentasulfure de phosphore; quand la masse est homogène, on laisse refroidir, et on épuise par la benzine; la solution benzinique est distillée, et le résidu de cette évaporation est soumis à l'ébullition avec de l'alcool dilué (mélange à volumes égaux d'eau et d'alcool à 98 0/0) : l'alcool laisse par le refroidissement déposer la thiocoumarine en longues aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 101°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

On peut dans cette préparation remplacer la coumarine par l'acide o-coumarique.

Pour repasser de la thiocoumarine à la coumarine, il suffit de la faire bouillir pendant quelque temps avec de la potasse alcoolique : l'addition d'acide chlorhydrique détermine le dégagement d'acide sulfhydrique et le dépôt de coumarine.

Coumaroxime $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{AzOH}) \\ \diagup \text{O} \end{array}$. — On chauffe au bain-marie un mélange en proportions moléculaires de thiocoumarine et d'hydroxylamine en solution alcoolique, tant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré; on évapore ensuite l'alcool et on fait recristalliser le résidu dans l'eau bouillante. La coumaroxime se présente en longues aiguilles blanches, fusibles à 181° , très solubles dans l'eau bouillante, la benzine, l'alcool, l'éther, presque insolubles dans l'eau froide. Chauffée au-dessus de son point de fusion, elle dégage de l'ammoniaque. Par une longue ébullition avec l'acide chlorhydrique, elle se dédouble en coumarine et hydroxylamine.

La **coumaroxime éthylique** $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{AzOC}^2\text{H}^5) \\ \diagup \text{O} \end{array}$ se produit quand on chauffe pendant quelques heures à l'ébullition un mélange de coumaroxime, d'éthylate de sodium et d'iodure d'éthyle. Elle cristallise en lamelles presque incolores, fusibles à 50° , insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. L'acide chlorhydrique bouillant la dédouble en coumaroxime et chlorhydrate d'éthoxylamine (éthyl-hydroxylamine).

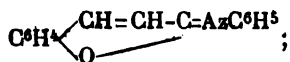
Dihydrocoumaroxime $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{C}(\text{AzOH}) \\ \diagup \text{O} \end{array}$. — Ce composé paraît prendre naissance par l'action de l'amalgame de sodium et de l'eau sur la coumaroxime à la température ordinaire : le produit, acidulé par l'acide sulfurique, abandonné à l'éther une matière qui n'a pu être purifiée entièrement, mais qui paraît être la dihydrocoumaroxime, car elle se dédouble par l'acide chlorhydrique bouillant en hydroxylamine et anhydride méliolique.

Dérivé phénylhydrazinique de la coumarine



On chauffe un mélange de thiocoumarine et de phénylhydrazine en solution alcoolique, tant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et on fait recristalliser le produit dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi de longues aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à $143-144^\circ$, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine.

L'aniline réagit de même sur une solution alcoolique de thlocoumarine, et paraît fournir un dérivé de la formule



mais ce corps est instable et se dédouble sous l'influence de l'eau froide en coumarine et aniline.

Ab. F.

Dérivés de l'acétophénone, de la cinnamyl-méthylacétone et du benzile; G. JACOBY (D. ch. G., t. 19, p. 1514-1520). — α -Phényl- α -anilidopropionitrile

$\text{C}^6\text{H}_5-\text{C}(\text{AzH.C}^6\text{H}_5) \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CAz} \end{array}$. — Une solution éthérée d'acétophénone est traitée par la quantité correspondante d'acide cyanhydrique anhydre, puis évaporée. On obtient ainsi un mélange d'acétophénone inaltérée et de la cyanhydrine de l'acétophénone. Ce mélange, abandonné pendant quelques heures avec de l'aniline à la température de 40-50°, laisse déposer de grands prismes incolores, fusibles à 152°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther de pétrole, très solubles dans l'éther et répondant à la formule ci-dessus.

Traité par l'hydroxylamine en solution alcoolique, l' α -phényl- α -anilidopropionitrile perd de l'acide cyanhydrique et de l'aniline, et fournit la phénylméthylacétoxime $\text{C}^6\text{H}_5.\text{C}(\text{AzOH}).\text{CH}^3$, fusible à 58-59°.

En abandonnant à la température du bain-marie une dissolution d' α -phényl- α -anilidopropionitrile dans l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne précipite plus par l'eau, et en neutralisant alors par l'ammoniaque, on obtient une masse brunâtre, qui, par cristallisation dans l'alcool, fournit l'*amide α -phényl- α -anilidopropionique* $\text{C}^6\text{H}_5-\text{C}(\text{AzH.C}^6\text{H}_5) \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{COAzH} \end{array}$ en cristaux blancs fusibles à 119°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine.

Traité par le gaz chlorhydrique en présence d'alcool absolu, l' α -phényl- α -anilidopropionitrile fournit du sel ammoniac, du chlorhydrate d'aniline, et de la triphénylbenzine $\text{C}^6\text{H}_5(\text{C}^6\text{H}_5)^3$; ce dernier corps cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles blanches fusibles à 170°.

Cinnamylméthylacétoxime $\text{C}^6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{AzOH})-\text{CH}^3$. — La cinnamylméthylacétone ne paraît pas former de produit d'addition avec l'acide cyanhydrique : une solution alcoolique de cette

acétone, saturée d'acide cyanhydrique, ne fournit en effet, par l'action de l'hydroxylamine, que l'acétoxime ci-dessus, au lieu de donner une amidoxime.

Cette acétoxime cristallise en aiguilles blanches fusibles à 110° , peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Dicyanhydrine du benzile $C^6H^5-C(OH)(CAz)-C(OH)(CAz)-C^6H^5$. — Ce composé, décrit par Zinin, peut être avantageusement préparé par le procédé suivant. Du cyanure de potassium finement pulvérisé est recouvert d'une dissolution étherée de benzile; on ajoute alors goutte à goutte la quantité correspondante d'acide chlorhydrique concentré, en refroidissant fortement; on lave ensuite à l'eau la solution étherée et on l'évapore. On obtient ainsi des lamelles rhombiques, blanches, insolubles dans l'eau et dans la benzine, très solubles dans l'éther et dans l'éther de pétrole, qui fondent à 132° en se décomposant. L'alcool absolu, l'aniline et l'hydroxylamine dédoublent cette cyanhydrine en acide cyanhydrique et en benzile.

AD. F.

Sur l'acide phtalamique libre; O. ASCHAN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1401). — Bien que la plupart des sels de l'acide phtalamique soient connus, l'acide lui-même n'avait pas encore été obtenu; les essais de préparation n'avaient fourni jusqu'à ce jour, que du phtalate acide d'ammonium, par suite de l'hydratation de l'acide pendant les manipulations. L'auteur a isolé l'acide phtalamique libre par le procédé suivant :

La phtalimide est dissoute dans un excès de potasse à 25 0/0, et la solution abandonnée en vase fermé à la température ordinaire jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus par la neutralisation de précipité de phtalimide. La solution du phtalamate de potassium ainsi obtenue est alors traitée par un léger excès d'acide chlorhydrique concentré. L'acide phtalamique ne tarde pas à se déposer en cristaux fusibles à $148-149^{\circ}$, répondant à la formule $C^8H^7AzO^3$. Chauffé au-dessus de son point de fusion, ce corps perd de l'eau et se transforme en phtalimide.

L'acide phtalamique est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, peu soluble dans l'éther et dans la benzine; on ne peut néanmoins le faire cristalliser dans aucun de ces véhicules. L'eau et l'alcool le transforment, en effet, en phtalate acide d'ammonium; l'acide acétique le dédouble en ammoniacque et anhydride phtalique. Les acides dilués le convertissent immédiatement en acide phtalique.

AD. F.

Action du sulfocyanate d'ammonium et du sulfocyanate de potassium sur l'acide o.-phtalique;
O. ASCHAN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1398). — Lorsqu'on chauffe à 150-160° un mélange à parties égales d'acide phtalique et de sulfocyanate d'ammonium, le produit se prend tout à coup en une masse cristalline jaunâtre. On laisse refroidir, on lave à l'eau chaude et on dissout dans l'acide acétique à 40-50 0/0 bouillant; on obtient par le refroidissement de la *phtalimide*, fusible à 228-229°.

Aux faits déjà connus sur la phtalimide, l'auteur ajoute les suivants. Par une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique concentré, la phtalimide régénère l'acide phtalique. Abandonnée pendant une ou deux heures à la température ordinaire avec de l'ammoniaque concentrée, elle se transforme en octaèdres, identiques avec la *phtalaldiamide* $C^6H^4(COAzH^2)^2$ décrite par Wislicenus.

Chauffée pendant douze heures avec un excès d'anhydride acétique bouillant, la phtalimide se convertit en *acétylphtalimide* $C^6H^4AzO^2.C^2H^3O$. Ce composé forme de grands cristaux pyramidés fusibles à 132-135°, insolubles dans l'eau froide, presque insolubles à froid dans l'alcool et l'acide acétique, très solubles dans l'acide acétique bouillant. L'ébullition avec l'eau ou avec l'alcool à 96 0/0 la dédouble en acide acétique et phtalimide; les alcalis lui font subir à froid le même dédoublement.

La fusion d'un mélange à parties égales de sulfocyanate de potassium et d'acide phtalique s'accomplit à 170° et donne également naissance à la phtalimide.

AD. F.

Sur les produits de réduction de l'aldéhyde m.-nitro- α -méthyleinnamique; W. de MILLER et Fr. KINKELIN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1248). — On traite à chaud une solution alcoolique d'aldéhyde m.-nitro- α -méthyleinnamique par le sulfate ferreux et l'ammoniaque; il se dépose bientôt de l'hydrate ferrique; on laisse déposer, on filtre et on épuise le liquide par l'éther; on concentre la solution éthérée et on la précipite enfin par l'éther de pétrole. On obtient ainsi des cristaux fusibles à 60°, constituant l'*aldéhyde m.-amido- α -méthyleinnamique* $C^{10}H^{11}AzO$. Ce corps réduit le nitrate d'argent ammoniacal et donne avec la phénylhydrazine une combinaison cristallisée en fines aiguilles jaunes, fusibles à 157°, ayant pour formule $C^{16}H^{17}Az^3$. Le dérivé acétylé $C^{10}H^{10}AzO(C^2H^3O)$ forme des prismes courts et épais, fusibles à 120°.

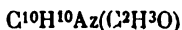
Si l'on emploie comme agent de réduction le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, l'aldéhyde m.-nitro- α -méthylcinnamique se convertit en une base non oxygénée ayant pour formule $C^{10}H^{11}Az$. Pour l'isoler du produit de la réaction, on élimine l'étain par l'acide sulfhydrique et on précipite par l'ammoniaque. On purifie par quelques cristallisations dans l'éther.

La nouvelle base forme des lamelles incolores et brillantes, fusibles à 98° ; elle bout à $271-272^\circ$ sous la pression de 718^{mm} . Elle forme un chlorhydrate, un sulfate, un nitrate bien cristallisés et très solubles dans l'eau.

Le chloroplatinate $(C^{10}H^{11}Az.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$ se présente en fines aiguilles.

Chauffée avec du chloroforme et de la potasse alcoolique, cette base donne la réaction caractéristique des bases primaires (formation de carbylamine).

Traitée par l'anhydride acétique, elle donne un dérivé



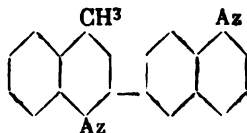
qui cristallise en prismes incolores, fusibles à 148° .

Chauffée pendant quelques instants avec de l'aldéhyde benzoïque, elle donne des aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 78° , ayant pour formule $C^{10}H^9Az = CH.C^6H^5$.

On n'est pas encore parvenu à établir avec certitude la structure de la base dont il s'agit.

AD. F.

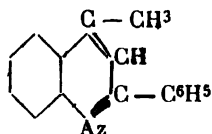
Sur la flavaniline; O. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1036). — La flavaniline est une amine primaire; par la réaction de Skraup on peut donc la transformer en une *diquinolylène méthylée* (flavoquinoléine) qui a pour formule



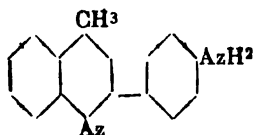
On opère de la manière suivante. On ajoute, peu à peu, 30 grammes d'acide sulfurique concentré à un mélange de 10 grammes de flavaniline, 5 grammes de nitro-benzine et 30 grammes de glycérine; on chauffe avec précaution jusqu'à ce qu'il se déclare une réaction violente; lorsqu'elle s'est calmée, on maintient en ébullition pendant 3 heures, on ajoute de l'eau, on chasse la nitro-benzine par un courant de vapeur d'eau et on ajoute de la soude caustique jusqu'à réaction alcaline. Il se sépare un produit résineux entiè-

rement soluble dans l'acide chlorhydrique. On ajoute de la soude caustique, on chauffe à 300° dans un bain métallique et on entraîne la matière par un courant rapide de vapeur d'eau. La substance est purifiée par des cristallisations répétées dans l'alcool. On obtient ainsi des cristaux rhombiques, incolores, fusibles à 138°. Ce corps est une base énergique; son chlorhydrate présente en solution étendue une magnifique fluorescence bleue. L'iodure de méthyle la transforme en un iodométhylate, qui cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles jaunâtres.

Synthèse de la flavoline. — On chauffe pendant quelques heures au bain-marie, des quantités équimoléculaires d'orthoamidoacétophénone et d'acétophénone pure en solution dans l'alcool étendu et en présence d'une petite quantité de soude caustique. On évapore l'alcool, on épuise par l'éther et on enlève les corps basiques en agitant la solution étherée avec l'acide chlorhydrique. On concentre la liqueur aqueuse et on purifie le chlorhydrate, qui se dépose, par des cristallisations dans l'acide chlorhydrique. La soude caustique met la base en liberté. Cette dernière cristallise dans l'éther de pétrole en belles lamelles blanches, épaisses, fusibles à 64-65°. Cette synthèse prouve que la flavoline est une α -phényl- γ -lépidine :



Synthèse de la flavaniline. — On chauffe au bain-marie, des quantités équimoléculaires d'orthoamidoacétophénone et de paramidoacétophénone avec un poids égal de chlorure de zinc, on fait bouillir avec de l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique et on ajoute une solution concentrée de sel marin. On redissout dans l'eau bouillante et on reprécipite par le chlorure de sodium. Le chlorhydrate de flavaniline se sépare en magnifiques cristaux orangés, à reflets bleus. Cette synthèse prouve que la flavaniline est constituée par l' α -p.amidophényl- γ -lépidine



Une solution de flavaniline dans l'alcool absolu, traitée par le sodium, fournit une base dont les sels sont incolores. Dans les

mêmes conditions, la flavoline se transforme en une base liquide, dont le chlorhydrate, très soluble, est transformé par le nitrite de sodium en une nitrosamine cristallisable.

G. DE B.

Sur la préparation du violet de Paris par le méthylmercaptan perchloré; B. RATHKE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 397). — Il y a un an, l'ancienne maison F. Bayer et Co, à Elberfeld, a pris un brevet pour la préparation du violet de diméthylaniline au moyen du méthylmercaptan perchloré. L'auteur a repris d'anciennes expériences sur le violet cristallisé, dans l'espoir d'arriver à augmenter le rendement en matière colorante, mais sans succès; il a obtenu quelques produits intermédiaires qu'on trouvera décrits ci-dessous.

1 molécule de $\text{CCl}_3\text{.SCI}$ réagit très lentement à froid sur 3 molécules de diméthylaniline. En chauffant le mélange au bain-marie, la réaction est des plus violentes. On arrive à des résultats plus favorables par l'addition ménagée de chlorure d'aluminium à froid; le mélange s'échauffe au-dessus de 100° . On traite par l'eau; on filtre et on abandonne à la cristallisation le chlorhydrate; l'hexaméthylrosaniline cristallise en belles aiguilles à reflets dorés.

En même temps il se forme une certaine quantité de thiodiméthylaniline $\text{S}[\text{C}_6\text{H}_4\text{.Az}(\text{CH}_3)_2]_2$, fusible à 123° , et d'un beau violet dont la base fond à 82° .

Ce produit doit provenir de la monométhylaniline contenue dans la diméthylaniline commerciale.

G. DE B.

Sur les eurhodines, nouvelle classe de matières colorantes; O. N. WITT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 441). — En faisant agir le chlorhydrate d' α -naphtylamine sur les dérivés orthoamidoazoïques, on obtient les eurhodines. On sait que, dans les mêmes circonstances, les dérivés paramidoazoïques fournissent des indulines. Si on a affaire à un composé mixte, renfermant un groupe AzH_2 en ortho et l'autre en para, par exemple une *chrysoidine*, il ne se forme pas d'induline, mais uniquement un corps de la classe des eurhodines. La formation d'eurhodines indique donc la présence d'un groupe AzH_2 en ortho par rapport à $\text{Az} = \text{Az}$.

L'eurhodine proprement dite s'obtient en chauffant à 190° l'ortho-amido-azotoluène, fusible à $118^\circ,5$, avec du chlorhydrate d' α -naphtylamine en présence d'un dissolvant, tel que le phénol. Lorsque le liquide vert est devenu franchement rouge, on ajoute un excès de toluène, qui précipite du chlorhydrate d'eurhodine;

on filtre, on lave à l'éther, et on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique. L'ammoniaque fournit la base libre sous la forme de flocons jaunes, devenant cristallins par l'ébullition. On peut purifier ce produit par des cristallisations successives dans l'aniline et dans le phénol.

La solution sulfurique de l'eurhodine donne lieu, par addition d'eau, aux mêmes phénomènes de coloration que la safranine; la fluorescence de la dissolution éthérée de la base rappelle celle de la phosphine. La plupart des dérivés de l'eurhodine se subliment presque sans décomposition, en cristaux volumineux, de couleur jaune ou orangée.

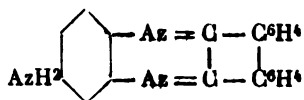
L'eurhodine a pour formule $C^{17}H^{13}Az^3$; son chlorhydrate



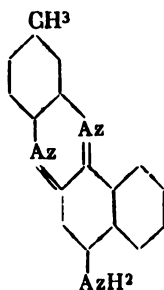
Le nitrate est presque insoluble dans l'eau, même à l'ébullition. L'eurhodine, chauffée pendant trois heures à 180° en vase clos avec les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus, fournit un corps jouissant à la fois des propriétés d'une base et de celles d'un phénol, que l'auteur nomme eurhodol. Ce corps cristallise en petites lamelles orangées. C'est une véritable matière colorante, qui teint les fibres animales en orange.

En chauffant au bain-marie du chlorhydrate d'eurhodine avec de l'alcool absolu et du nitrite d'amyle, il se dégage de l'azote et il se forme une nouvelle base qu'on isole de la manière suivante : on ajoute de l'eau à la solution alcoolique; on décante la couche supérieure, et on la lave avec une dissolution de soude caustique pour enlever les phénols; on lave à l'eau, on élimine l'alcool amylique par un courant de vapeur d'eau, et on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique de concentration moyenne; on filtre, on précipite par la soude caustique et on purifie la base qui se sépare par cristallisation dans l'alcool étendu. On obtient ainsi une poudre cristalline d'un jaune clair, fusible à 156° , et soluble en rouge carminé dans l'acide sulfurique concentré. Ce corps présente les plus grandes analogies avec la *naphtyltoluquinoxaline*, obtenue par Hinsberg en faisant agir la β -naphtoquinone sur l'ortho-crésylènediamine. L'auteur a cherché à obtenir une eurhodine par l'action de la phénanthrène-quinone sur une triamidobenzine renfermant deux AzH^2 en ortho. Le produit de réduction de la chrysoïdine, la *triamidobenzine* 1. 2. 4 appartient à cette catégorie. La réaction peut être effectuée avec la chrysoïdine elle-même de la manière suivante. On dissout 2 grammes de chrysoïdine dans 50 grammes d'acide acétique cristallisable, et on ajoute à chaud du zinc en

poudre jusqu'à décoloration ; d'autre part, on dissout 1 gramme de phénanthrène-quinone dans 50 centimètres cubes d'acide acétique, et on verse dans cette solution la liqueur réduite de la chrysoïdine; le mélange se colore immédiatement en rouge pourpre; on précipite par l'eau, on fait bouillir pour coaguler le précipité visqueux qui a pris naissance, on filtre et on purifie par cristallisation dans un mélange de phénol et d'alcool. On obtient une poudre brune cristalline, chatoyante, ayant pour formule $C^{20}H^{15}Az^3$. Ce corps possède toutes les propriétés d'une eurhodine; sa formule de structure, déduite de son mode de formation, est la suivante :



Il s'ensuit que l'eurhodine proprement dite, dérivant de l'o.-amidoazotoluène, doit avoir pour formule



L'élimination et la substitution de AzH^2 par OH s'effectuant très facilement, il est probable que ce radical est lié au noyau naphthyl-lique. La formation d'eurhodine a lieu aux dépens d'orthoocrésylène-diamine formée en premier lieu. On s'explique ainsi pourquoi la β -naphtylamine ne donne pas d'eurhodine.

D'autres diacétones, telles que la β -naphtoquinone, le benzile et l'isatine agissent sur la triamidobenzine 1, 2, 4, en fournissant des eurhodines. Il en est de même pour les diacétones de la série grasse : glyoxal, acide dioxytartrique. Le corps obtenu avec ce dernier constitue un dérivé carboxylé de l'eurhodine.

L'acide leuconique (penta-acétopentaméthylène) fournit une matière colorante d'un rouge violet, que les alcalis colorent en brun jaune.

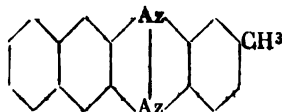
G. DE B.

Sur les eurhodines ; O.-N. WITT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 914). — *Action des nitrites alcooliques sur les eurhodines.* — On chauffe au réfrigérant à reflux du nitrite d'éthyle en solution

alcoolique avec du chlorhydrate ou du sulfate d'aniline. Il se forme une substance rouge, insoluble dans l'alcool (probablement le dérivé amidoazoïque de l'eurhodine) et une substance soluble, qui cristallise en longues aiguilles brillantes, d'un jaune clair, fusibles à 175° et solubles en rouge carmin dans l'acide sulfurique concentré. Ce dernier est constitué par l'*éther éthylique de l'eurhodol* $C^{17}H^{11}Az^2O.C^2H^5$. Cet éther est très stable; il résiste à la potasse alcoolique bouillante et aux acides concentrés.

En oxydant par le ferri-cyanure de potassium en solution alcaline un mélange d'orthocrésylènediamine et d' α -naphtol, il se forme une matière colorante bleue, assez instable, qui paraît appartenir à la classe des indophénols.

En remplaçant l' α par le β -naphtol, on obtient, à côté d'une matière rouge, insoluble dans l'acide chlorhydrique, un corps doué de propriétés basiques, qui cristallise dans le toluène en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 179°,8, qui possèdent toutes les propriétés d'une β - β -naphtylènetoluquinoxaline. La formule de structure de ce corps est la suivante



Cette substance distille à une température élevée sans se décomposer; elle se dissout en rouge violacé dans l'acide sulfurique concentré; par dilution avec de l'eau, la liqueur prend une coloration jaune. L'acide sulfurique fumant fournit un dérivé sulfoné, l'acide nitrique un corps nitré bien défini.

La β - β -naphtylènetoluquinoxaline peut encore être obtenue par l'action des oxydants les plus divers, tels que H^2O^2 , MnO^2 , PbO^2 , du chlorure de chaux sur le mélange de β -naphtol et d'orthocrésylènediamine.

G. DE B.

Recherches sur la naphthaline; E. LELLMANN et A. REMY (*D. ch. G.*, t. 19, p. 796-808). — Nitro- α -acétonaphthalides $C^{10}H_6 \begin{matrix} \text{AzH} \cdot \text{COCH}^3 \\ \text{AzO}^2 \end{matrix}$. — Les recherches entreprises sur la

nitration de l' α -acétonaphthalide, d'abord par Andreoni et Biedermann, puis par Liebermann, avaient conduit à admettre l'existence de deux dérivés mononitrés, fusibles l'un à 171°, l'autre à 190°; Liebermann a établi de plus que le dérivé fusible à 190° appartient à la série para.

Les recherches des auteurs démontrent qu'il existe en réalité

deux dérivés mononitrés; l'un (para) fusible à 190°, l'autre (ortho) fusible à 199°, et que le corps fusible à 171°, n'est qu'un mélange en proportions moléculaires des deux précédents, que ce mélange cristallise sans altération et ne peut être directement scindé en ses composants.

Ce dernier fait peut être établi par les preuves suivantes. Lorsqu'on soumet une solution acétique d' α -acétonaphtalide à la nitration, on voit se déposer des cristaux fusibles à 171°, mélangés d'aiguilles fusibles à 190°; on peut séparer mécaniquement ces deux sortes de cristaux. Si l'on traite les cristaux fusibles à 171° par la quantité exactement calculée de potasse alcoolique à la température du bain-marie, on voit se déposer successivement dans le liquide : d'abord de la paranitronaphtylamine fusible à 191°, puis des aiguilles fusibles à 199°, qui sont l'o.-nitro- α -acétonaphtalide.

Cette expérience démontre déjà que les cristaux, fusibles à 171°, renfermaient un mélange des deux nitro- α -acétonaphtalides ortho et para. Mais on peut aller plus loin. Il suffit de mélanger des solutions acétiques de ces deux dérivés ortho et para, pour reproduire des cristaux fusibles à 171°, et identiques avec ceux qui prennent naissance dans la nitration directe de l' α -acétonaphtalide.

Naphtylène-éthénylamidine $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{Az} \end{smallmatrix} \diagup \diagdown C.CH^3$. — Ce composé prend naissance par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique d'o.-nitro- α -acétonaphtalide : il y a à la fois réduction et déshydratation interne.

On opère à la température de l'ébullition; on obtient par refroidissement un dépôt de chlorostannate, qu'on dissout dans l'eau chaude et qu'on traite par l'acide sulfhydrique. On n'a plus qu'à évaporer pour voir se déposer des aiguilles blanches, constituant le

chlorhydrate de l'amidine $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{Az} \end{smallmatrix} \diagup \diagdown C.CH^3$.

La base libre est une masse blanche, amorphe, incristallisable.

Le *chloroplatinate* $(C^{12}H^{10}Az^2.HCl)^2PtCl^4$ est un précipité cristallin, d'un jaune clair.

Le *sulfate* $C^{12}H^{10}Az^2.SO^4H^2$ est un précipité floconneux, fusible à 269°.

Le *picrate* $C^{12}H^{10}Az^2.C^6H^3(AzO^2)^3OH$ se présente en lamelles d'un jaune d'or, fusibles à 242°.

O.-nitro- α -naphtylamine $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzO}^2 \end{smallmatrix}$. — On l'obtient en chauffant pendant six heures à 110° l'o.-nitro- α -acétonaphtalide avec la quantité théorique de potasse alcoolique; on précipite ensuite

par l'eau et on fait recristalliser dans l'alcool. Elle fond à 144°.

Chauffée avec un excès de potasse, elle donne des aiguilles d'un rouge pourpre, constituant la combinaison potassique de l'o.-nitro-naphtol $C^{10}H^6(AzO^3)OK + H^2O$.

Naphtylène-diamine $C^{10}H^6(AzH^2)^2$. — Lorsqu'on fait bouillir l'o.-nitro- α -naphtylamine avec une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, elle se transforme peu à peu, sans se dissoudre, en *chlorhydrate* de naphtylènediamine. Purifié par dissolution dans l'eau et précipitation par l'acide chlorhydrique, ce sel répond à la formule $C^{10}H^6(AzH^2)^22HCl$.

Le *sulfate* correspondant $[C^{10}H^6(AzH^2)^2]^+SO^4H^-$ forme des lamelles incolores, à éclat argentin.

La base elle-même, préparée en décomposant un de ses sels par l'ammoniaque en solution alcool-éthérée, et en évaporant à l'abri de l'air, forme des cristaux presque incolores, fusibles à 98°,5 appartenant au système orthorhombique.

La nitro- β -naphtylamine se comporte vis-à-vis du chlorure stanneux comme son isomère α , et se transforme en *diamine*. Le *chlorhydrate* $C^{10}H^6(AzH^2.HCl)^2$, et le *sulfate* $[C^{10}H^6(AzH^2)^2]^+SO^4H^-$ sont cristallisés. La base elle-même forme des cristaux fusibles à 98°,5; elle paraît donc identique avec la précédente.

Nitrodiacétyl- α -naphtalides $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} Az(COCH^3)^2 \\ AzO^2 \end{smallmatrix}$. — Lorsqu'on chauffe à 140° en tubes scellés un mélange de p.-nitro-acétonaphtalide avec un excès d'anhydride acétique, on obtient des cristaux fusibles à 144°, répondant à la formule ci-dessus. Traité par l'ammoniaque alcoolique, ce composé régénère la nitro-acétonaphtalide fusible à 190°.

Un excès d'anhydride acétique convertit de la même façon l'o.-nitro- α -acétonaphtalide en un dérivé diacétylé, fusible à 115°, qui, traité par l'ammoniaque alcoolique, régénère également l'o.-nitro- α -acétonaphtalide fusible à 190°.

AD. F.

Sur les azonaphtalines; R. NIETZKI et O. GOLL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1281). — La β -amido-azonaphtaline, préparée d'une manière analogue au dérivé de l' α -série, cristallise dans l'aniline ou dans le xylène en aiguilles rouges, fusibles à 156°, solubles en violet dans l'acide sulfurique concentré. Ce corps jouit de propriétés basiques très faibles; ses sels sont décomposés facilement par l'eau. On a essayé d'effectuer sa transformation en β -azonaphtaline de la manière suivante.

On dissout 15 grammes de β -amido-azonaphtaline dans 90 gram-

mes d'acide sulfurique et on verse dans 90 grammes d'eau ; on refroidit le magma avec de la glace et on l'additionne de 5 grammes de nitrite de sodium en solution concentrée ; on laisse reposer pendant trois heures, on filtre et on décompose le précipité par l'alcool bouillant ; on dissout la substance dans l'aniline et on ajoute à chaud de l'alcool. Par le refroidissement, il se sépare de belles aiguilles d'un rouge brun, fusibles à 176° et constituées non par l'azonaphtaline, mais par de l'oxy-azonaphtaline $C^{20}H^{13}Az^2OH$. Ce corps est identique au produit obtenu par l'action de la β -diazonaphtaline sur le β -naphtol.

G. DE B.

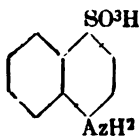
Sur les dérivés sulfonés de l' α -naphtylamine ;
O.-N. WITT (*D. ch. G.*, t. 10, p. 578). — L'auteur a montré précédemment qu'en faisant agir l'acide sulfurique aqueux sur l' α -naphtylamine, on obtenait toujours le même acide naphthionique décrit par Piria. Le résultat est tout autre si l'on opère de façon à éviter la présence d'eau, en un mot avec de l'acide sulfurique fumant. On obtient alors un acide α -naphtylamine-sulfonique différent de l'acide naphthionique. Voici la meilleure manière d'opérer.

A de l'acide sulfurique fumant à 20-25 0/0 d'anhydride et fortement refroidi, on ajoute peu à peu du chlorhydrate d' α -naphtylamine fortement desséché. On interrompt l'opération avant disparition de la totalité de l'anhydride ; on verse sur de la glace. L'acide obtenu se sépare en une masse caséiforme ; on filtre, on lave et le transforme en sel de sodium ; on reprend ce sel par l'alcool et on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi des lamelles d'un blanc de neige, qui se colorent très facilement à l'air. En ajoutant un acide à la dissolution du sel sodique, il se précipite un corps en flocons blancs, ressemblant au chlorure d'argent, formé d'agglomérations d'aiguilles microscopiques.

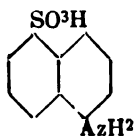
L'acide libre se dissout assez facilement dans l'eau bouillante ; par le refroidissement, il se dépose des flocons. A 15° , 1 partie d'acide exige pour se dissoudre 940 parties d'eau ; il est donc environ quatre fois plus soluble que l'acide naphthionique. Contrairement aux naphthionates, les sels de cet isomère, que l'auteur nomme *acide naphthalidine-sulfonique*, sont efflorescents. Le sel calcique paraît renfermer $6H^2O$, le sel de baryum $8H^2O$. L'acide nitreux fournit un dérivé diazoïque qui, associé au β -naphtol, donne une roccelline plus jaune et plus soluble que celle dérivant de l'acide naphthionique.

Outre ces deux dérivés monosulfonés de l' α -naphtylamine, il

existe un troisième isomère qui a été obtenu par Clève en faisant agir les réducteurs sur l'acide nitronaphtaline-sulfonique dont le chlorure $C^{10}H^6(SO^2Cl)(AzO^2)$ fond à 113° . Cet acide se rapproche par ses caractères de l'acide naphtalidine-sulfonique plutôt que de l'acide naphthionique. La constitution de l'acide naphtalidine-sulfonique n'a pu encore être établie avec certitude; quant à ses deux isomères, leurs formules de structures sont très probablement les suivantes :



Acide naphthionique de Piria.



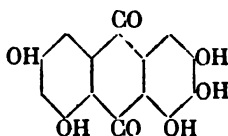
Acide amidonaphtaline-sulfonique de Clève.

G. DE B.

Sur la penta-oxyanthraquinone et l'anthrachryson; E. NOAH (*D. ch. G.*, t. 19, p. 751). — En chauffant parties égales d'acide gallique et d'acide dloxybenzoïque symétrique pendant dix à quinze minutes à $160-170^\circ$ avec 10 parties d'acide sulfurique concentré, on obtient un mélange d'acide rufgallique, d'anthrachryson et de penta-oxyanthraquinone. On verse le liquide encore chaud dans une grande quantité d'eau, on filtre, on lave, on sèche et on épuise par l'alcool, qui laisse une certaine quantité de matières résineuses noires. Le rendement en oxyanthraquinone est théorique. On transforme le mélange en dérivé acétylé et on reprend par l'alcool, qui ne dissout que l'acétylpenta-oxyanthraquinone. On sépare ensuite l'acide rufgallique de l'anthrachryson en décomposant les dérivés acétylés par l'acide sulfurique concentré et froid; les deux oxyanthraquinones sont séparées par l'alcool étendu qui ne dissout que l'anthrachryson.

Pour obtenir la penta-oxyanthraquinone à l'état de pureté, on saponifie le dérivé acétylé par l'acide sulfurique concentré et froid; on verse dans l'eau et on fait cristalliser la substance dans l'alcool. La penta-oxyanthraquinone ne fond pas à 360° ; elle se sublime à une température élevée en belles lamelles orangées. Elle se dissout facilement dans l'acétone et dans l'alcool bouillants, difficilement dans l'éther et dans l'acide acétique, et presque pas dans l'eau, le chloroforme, l'éther de pétrole, la benzine et le xylène. La potasse et la soude concentrée la dissolvent en vert. Dans les mêmes circonstances, l'acide rufgallique donne une liqueur violette et l'anthrachryson un liquide orangé.

La penta-oxyanthraquinone teint le coton mordancé en nuances semblables à celles de l'acide rufigallique. Sa constitution est exprimée par le schéma suivant :



Penta-acétylpenta-oxyanthraquinone $C^{14}H^3(C^2H^3O)^5O^7$. — On l'obtient en traitant la penta-oxyanthraquinone par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium et faisant cristalliser dans l'alcool. Le corps obtenu se présente en aiguilles soyeuses d'un jaune clair, fusibles à 229° .

Dans la préparation de la penta-oxyanthraquinone on obtient toujours, ainsi qu'il a été dit plus haut, une quantité notable d'anthrachryson (tétra-oxyanthraquinone) que l'auteur a soumise à une étude approfondie. On l'obtient pure par des cristallisations répétées dans un mélange d'acétone et de xylène et finalement dans l'alcool. Elle se présente alors sous la forme de belles aiguilles soyeuses, solubles dans l'alcool et dans l'acétone, très peu solubles dans l'eau, l'éther, la ligroïne, le chloroforme, la benzine et le xylène. Ce corps est infusible à 360° et se sublime en belles lamelles jaunes en se décomposant en partie.

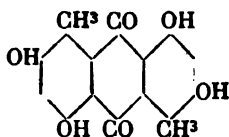
Tétra-acétyltétra-oxyanthraquinone $C^{14}H^4(C^2H^3O)^4O^6$. — On fait bouillir l'anthrachryson avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium. On lave avec de la soude caustique étendue pour éliminer des traces d'anthrachryson. On purifie le produit par deux cristallisations dans l'acide acétique. On obtient des aiguilles presque blanches, fusibles à 263° .

Il n'a pas été possible de préparer les dérivés nitrés de l'anthrachryson.

L'acide nitrique fumant paraît scinder cette substance et donner des dérivés nitrés de corps à molécule moins condensée. La potasse en fusion n'a donné que des corps résineux. G. DE B.

Sur la diméthylanthrachryson; F.-L. CAHN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 755). — L'auteur a soumis à une étude approfondie le produit obtenu par Jacobsen et Wieress en traitant l'acide cresorsellique $C^6H^2(OH)_{(1)}(OH)_{(3)}(CH^3)_{(4)}(CO^2H)_{(5)}$ par l'acide sulfurique concentré. D'après Liebermann et de Kostanecki, cette matière

dérive de l'anthraquinone et doit être envisagée comme de la *diméthylanthrachryson* :



L'acide crésorsellique a été préparé en partant d'acide o.-toluique. Pour obtenir ce dernier, on transforme l'orthotoluidine en nitrile toluïque d'après la méthode de Sandmeyer et en employant la moitié en plus de la quantité théorique de cyanure de cuivre. 50 grammes d'orthotoluidine ont donné ainsi 30-35 grammes de nitrile qu'on saponifie par une ébullition d'une heure et demie avec 4 parties d'acide sulfurique à 75 0/0.

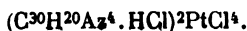
Pour obtenir la diméthylanthrachryson, on chauffe à 100° 1 partie d'acide crésorsellique avec 10 parties d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que le produit de la réaction prenne une consistance sirupeuse; en versant dans l'eau, il se précipite des flocons jaunes qu'on décante et qu'on lave. On transforme la diméthylanthrachryson en sel de baryum, on précipite par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi de petites aiguilles à éclat bronzé, infusibles à 360° et se sublimant difficilement en lamelles orangées. Ce corps se dissout en rouge fuschine magnifique dans H²SO⁴, en rouge orangé dans les alcalis et ne teint pas les tissus mordancés. Distillé avec de la poudre de zinc, il donne un hydrocarbure ressemblant à l'anthracène.

Tétra-acétyldiméthylanthrachryson C¹⁴H²(CH³)²O²(C²H³O²)⁴. — On traite la diméthylanthrachryson par l'anhydride acétique et par l'acétate de soude, on lave à l'eau alcaline et on purifie par cristallisation dans l'acide acétique. On obtient ainsi des aiguilles d'un jaune serin, fusibles à 234°, peu solubles à froid dans la benzine, l'acide acétique et l'alcool, plus solubles à chaud. G. DE B.

Sur la composition du rouge de Magdala; P. JULIUS; (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1365). — L'auteur a entrepris l'analyse du rouge de Magdala, qui, depuis le travail de Hofmann (1869), n'avait pas été étudié. Tandis que Hofmann a obtenu des chiffres répondant à la formule C³⁰H²⁴Az³.HCl, H²O, l'auteur, en effectuant l'analyse avec les précautions usitées pour les substances difficiles à comburer, a trouvé que la formule du rouge de Magdala est



Les chiffres obtenus ont été corroborés par l'analyse du *chloroplatinate*.

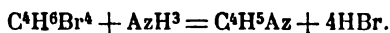


Le rouge de Magdala se rapproche donc des safranines plutôt que des indulines parmi lesquelles on l'avait jusqu'ici classé.

Pour obtenir le chlorhydrate pur, on opère de la manière suivante. On dissout le produit commercial dans l'alcool et on ajoute de l'acide sulfurique; le sulfate se dépose en cristaux indistincts. On le redissout dans la moindre quantité d'alcool possible, et on ajoute, à chaud, un tiers de volume d'acide sulfurique étendu. On répète trois fois cette opération afin d'obtenir le sulfate en belles aiguilles brillantes. On le redissout dans l'alcool étendu et on précipite par le chlorure de baryum; on filtre, on précipite le chlorhydrate par l'eau et on fait cristalliser deux fois dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate ainsi obtenu est absolument pur. Sa solution alcoolique, additionnée de chlorure de platine, fournit un précipité de chloroplatinate amorphe, qui se transforme rapidement en aiguilles à éclat soyeux. G. DE B.

Sur le pyrrolène; G. CIAMICIAN et F. MAGNAGHI (*D. ch. G.*, t. 19, p. 569). — Les auteurs ont montré, il y a quelque temps, que l'iodure de triméthylpyrrolidylammonium, distillé avec la potasse caustique, fournit de la triméthylamine et un hydrocarbure qui a pour formule C^4H^6 . Cet hydrocarbure, traité par le brome, fournit un mélange de deux tétrabromures, l'un fusible à 118-119°, l'autre à 39-40°. Ces corps sont identiques aux produits obtenus autrefois par Henninger, par l'action du brome sur l'hydrocarbure gazeux dérivant de l'érythrite et de l'acide formique. L'analyse assigne à ces dérivés tétrabromés la formule $C^4H^6Br^4$.

Les auteurs ont soumis ces dérivés bromés à l'action de l'ammoniaque alcoolique, dans l'espoir d'obtenir du pyrrol d'après l'équation :



Il se forme ainsi une masse blanche, peu soluble; les dissolutions alcooliques, séparées par filtration et débarrassées d'ammoniaque, colorent fortement en rouge un copeau de bois de sapin.

Il est probable qu'il s'est donc formé du pyrrol, quoiqu'en très petite quantité.

G. DE B.

Recherches sur la diacétonamine; H. WEIL (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 333, p. 206-214). — La diacétonamine s'unit à l'acide

cyanhydrique pour fournir un nitrile $C^7H^{14}Az^3O$, que l'acide chlorhydrique convertit en un composé indifférent $C^7H^{13}AzO^2$, appelé par Heintz anhydride amidotriméthylbutyllactique.

Chauffé avec de l'acide sulfurique, ce dernier corps perd une molécule d'eau et donne une base $C^7H^{14}AzO$, qui, par l'action des réducteurs, fixe H^2 en fournissant une hydrobase $C^7H^{15}AzO$; celle-ci, par distillation avec de la poudre de zinc, se transforme en une nouvelle base non oxygénée $C^7H^{15}Az$, qui, d'après l'ensemble de ses réactions, doit être envisagée comme un homologue de la pyrrolidine (tétrahydropyrrol) de Ciamician et Magnaghi.

L'auteur l'appelle donc *triméthylpyrrolidine*, en donnant aux composés $C^7H^{13}AzO$ et $C^7H^{15}AzO^2$ les noms d'*oxy-* et de *dioxytriméthylpyrroline*, et au corps $C^7H^{14}AzO$, celui d'*anhydrodioxytriméthylpyrroline*.

Dioxytriméthylpyrroline. — Une solution moyennement concentrée de chlorhydrate de diacétonamine est additionnée du double de la quantité théorique d'acide cyanhydrique; au bout de quelques heures, on ajoute à froid de l'ammoniaque et on abandonne pendant vingt-quatre heures; on fait alors bouillir le liquide pendant six heures avec son volume d'acide chlorhydrique concentré, puis on évapore dans le vide; le résidu est épuisé par l'alcool bouillant, et la solution alcoolique évaporée; le nouveau résidu, repris par l'eau, fournit un liquide qui est traité successivement par le sulfate d'argent pour éliminer le chlore, puis par l'acide sulfhydrique et enfin par la baryte pour enlever l'excès de sulfate d'argent. On évapore enfin le liquide et on obtient une masse cristalline qui abandonne à l'alcool bouillant la dioxytriméthylpyrroline en cristaux fusibles à 202° .

Ce corps est très soluble dans l'alcool chaud, très peu soluble dans la benzine, le chloroforme, l'éther, l'éther de pétrole. Il n'est attaqué ni par l'iode de méthyle, ni par le chlorure d'acétyle, ni par l'anhydride acétique, ni par l'acide azoteux.

Triturée avec du perchlorure de phosphore, la dioxytriméthylpyrroline fournit une réaction vive; il se dégage de l'acide chlorhydrique; et en reprenant le produit par l'eau, on obtient une solution qui laisse déposer des cristaux blancs, fusibles à 158° et ayant pour formule $C^7H^{12}AzOCl$.

Acide amidotriméthylbutyllactique $C^7H^{13}AzO^3$. — Ce corps reste à l'état insoluble quand on épuise par l'alcool bouillant la dioxytriméthylpyrroline brute. Purifié par cristallisation dans l'eau, il fond à 210° ; il perd de l'eau à une température plus élevée en régénérant la dioxytriméthylpyrroline.

Anhydrodioxytriméthylpyrroline $C^7H^{14}AzO$. — Ce corps prend naissance lorsqu'on chauffe au bain-marie pendant une ou deux heures un mélange de dioxytriméthylpyrroline avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré ; en saturant ensuite par la soude, on voit se déposer de belles aiguilles qu'on purifie par cristallisation dans l'éther.

Ce corps fond à $141^{\circ},5$ et bout vers 240° avec faible décomposition. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, peu soluble dans la benzine et dans l'éther de pétrole. Il n'est altéré ni par l'acide azoteux, ni par l'iodure de méthyle, soit seul, soit en présence des alcalis.

Oxytriméthylpyrroline $C^7H^{13}AzO$. — Cette base se produit lorsqu'on traite la précédente, soit par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge à 180° , soit par le sodium en présence d'alcool à froid. Elle distille vers 220° et se prend en cristaux fusibles à $79^{\circ},5$, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, l'éther de pétrole.

Traitée en solution sulfurique faible par le nitrite de sodium, l'oxytriméthylpyrroline fournit un dérivé nitrosé $C^7H^{12}Az^2O^2$, en lamelles jaunes et brillantes qui fondent à 98° , et donnent avec le phénol et l'acide sulfurique la réaction de Liebermann. La formation de ce dérivé montre que l'oxytriméthylpyrroline est une base secondaire.

Triméthylpyrrolidine $C^7H^{13}Az$. — On distille un mélange d'oxyméthylpyrroline et de poudre de zinc. On recueille de l'eau et un liquide huileux rougeâtre, qui est séché sur la baryte et rectifié. On obtient ainsi un liquide jaunâtre, alcalin, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther et répondant à la formule ci-dessus. Cette base se colore en rouge au contact de l'air ; les acides minéraux la transforment en matières résineuses ; elle donne avec le chlorure mercurique un précipité blanc presque insoluble dans l'eau.

AD. F.

L.e Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 28 JANVIER 1887.

Présidence de M. SILVA.

Est nommé membre résidant : M. LANGLAIS, 49, quai de Javel.

Est nommé membre non résidant : M. TRILLAT, 5-11, Sonnenstrasse (Munich).

Sont présentés pour devenir membres résidants : M. LAURANS, ingénieur des mines, 7, place d'Italie, présenté par MM. CARNOT et CH. COMBES; M. LORIN, 5, place des Vosges, présenté par MM. FRIEDEL et SILVA.

Sont présentés pour devenir membres non résidants : M. RAULIN, professeur à la Faculté des sciences de Lyon, présenté par MM. SILVA et HANRIOT; M. MULLER, docteur ès sciences, à Croix (Nord), présenté par MM. WILM et HANRIOT; M. LOUISE, maître de conférences à la Faculté des sciences de Lyon, présenté par MM. FRIEDEL et SILVA.

M. LE CHATELIER, répondant aux observations présentées par M. Ch. Combes dans la séance du 24 décembre, affirme que le quotient $\frac{L}{T}$ varie seulement de 2,2 à 2,6 et non du simple au double. Il

reconnait que sa loi relative aux chaleurs de dissociation n'est que la généralisation de celle énoncée par M. Pictet pour les chaleurs latentes de vaporisation, mais il n'en connaissait pas l'existence lors de sa première communication. Il est inexact que cette loi puisse se déduire d'aucune des lois de tension de vapeur formulées par Dalton.

M. MAQUENNE, en réduisant l'inosite par l'acide iodhydrique à 170°, a obtenu du triiodophénol et une trace de benzène.

Par oxydation au moyen de l'acide azotique concentré et bouillant, il a transformé successivement l'inosite en tétraoxyquinone, en acide rhodizonique, en triquinone et en acide croconique. La plupart de ces produits étant colorés, on voit que la réaction indi-

quée par Scherer comme caractéristique de l'inosite est due à la formation de tétraoxyquinone et de rhodizonate monocalcique.

Les résultats précédents permettent de rattacher l'inosite à la série aromatique, et comme cette substance n'est ni aldéhyde ni acétone, on doit la considérer comme un alcool hexatomique secondaire. L'inosite est donc l'hexahydrure d'hexaoxybenzine.

M. BÉHAL, en faisant réagir l'hydroxylamine sur l'aldéhyde caprylique et la méthylhexyl acétone, a obtenu un aldoxime et un acétoxime différents, ce qui permet de conclure à la non-identité de ces deux corps.

M. PADÉ signale la présence d'une proportion notable de sulfate de calcium dans le papier à filtre commercial, et montre les inconvénients qui peuvent résulter pour le chimiste de cette fraude.

M. COLSON, en étudiant l'action de l'eau sur le bromure de crotonylène liquide qu'il a décrit dans une séance précédente, a reconnu que l'acide qui se forme est de l'acide érythrique et non de l'acide tartrique. Le bromure solide traité successivement par l'eau et la potasse alcoolique, fournit un composé soluble, exempt de chlore, et fondant à la même température que l'érythrite.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 28. — Préparation, propriétés et constitution de l'inosite : par M. MAQUENNE.

L'inosite, découverte en 1850 par Scherer dans les muscles, et signalée depuis dans un grand nombre de végétaux, n'a été jusqu'à présent obtenue que très difficilement et en très petites quantités. Les méthodes d'extraction proposées par les auteurs reposent toutes sur le même principe, à savoir la précipitation de l'inosite par le sous-acétate de plomb ammoniacal, mais elles présentent toutes aussi un inconvénient commun : l'impossibilité de séparer l'inosite, autrement que par cristallisation, des matières sucrées sirupeuses qui l'accompagnent constamment et en retiennent toujours des proportions notables à l'état dissous. J'ai pu, en mettant à profit la grande résistance que l'inosite oppose à l'action de l'acide azotique, rendre son extraction assez facile et assez rapide pour en préparer aisément plusieurs centaines de

grammes. Voici la méthode qui m'a donné les meilleurs résultats.

On épuise méthodiquement les feuilles de noyer du commerce (1) par l'eau bouillante (deux traitements d'une heure et demie suffisent), de façon à obtenir environ 4 litres d'extrait pour 1 kilogramme de feuilles sèches. Le liquide brun ainsi obtenu est additionné, à l'ébullition, d'un excès de lait de chaux qui détermine la séparation d'un précipité floconneux très abondant; on filtre à la chausse, on précipite de nouveau par l'acétate neutre de plomb, et, après filtration, on obtient un liquide jaune paille qui renferme toute l'inosite; on précipite celle-ci, en même temps que les sucres qui l'accompagnent, par le sous-acétate de plomb ammoniacal, on filtre sur une toile, on lave l'inosite plombique à deux ou trois reprises différentes et on la décompose par l'hydrogène sulfuré.

Après élimination du plomb, on concentre jusqu'à consistance sirupeuse, et, dans le produit bouillant, qui est alors brun de mélasse, on ajoute, par petites portions et en agitant, 7 à 8 0/0 de son volume d'acide azotique concentré : toutes les matières étrangères se détruisent alors avec une vive effervescence; le liquide se décolore presque entièrement, perd sa viscosité primitive, et enfin dépose immédiatement l'inosite, sous forme de flocons cristallins jaunâtres, si on l'additionne peu à peu de 5 à 6 volumes d'alcool éthéré.

Après vingt-quatre heures, la précipitation est complète; on décante alors le liquide surnageant, on lave le résidu à l'alcool fort, on le dessèche et on le fait cristalliser dans l'acide acétique étendu bouillant. On obtient ainsi ce que j'appelle l'inosite brute, qui renferme, en moyenne, 85 0/0 de produit pur; le reste est formé d'une matière amorphe, d'apparence pectique, et de quelques sels minéraux, parmi lesquels dominent le sulfate de chaux et l'azotate de potasse.

Pour purifier ce produit, on le redissout dans une petite quantité d'eau bouillante, on ajoute environ un vingtième d'acide nitrique concentré qui décolore de nouveau, mais sans effervescence, et enfin un excès d'alcool éthéré qui précipite l'inosite; on recueille celle-ci, comme précédemment, par décantation, on la lave à l'alcool et on la fait recristalliser dans l'acide acétique faible. Le produit, encore un peu jaune, renferme alors au moins 99 0/0 d'inosite réelle.

Pour achever la purification, il convient de redissoudre l'inosite et de la traiter, à l'ébullition, par un léger excès d'eau de baryte

(1) La présence de l'inosite dans les feuilles du noyer a été signalée pour la première fois par MM. Tanret et Villiers (*Comptes rendus*, t. 84, p. 398, et t. 86, p. 486).

qui détruit le sulfate de chaux qu'elle renferme encore et complète la décoloration ; on filtre, on précipite l'excès de réactif par le carbonate d'ammoniaque distillé pur, on évapore à sec, enfin on reprend par l'eau chaude et on fait cristalliser.

On obtient ainsi, sans avoir recours au noir animal, un produit absolument blanc, parfaitement cristallisé, et qui ne laisse plus de cendres à la combustion.

J'ai pu, de cette manière, et avec un matériel de laboratoire assez restreint, traiter régulièrement 5 kilogrammes de feuilles par jour, et extraire, de 147 kilogrammes de feuilles sèches, 430 grammes d'inosite brute anhydre qui ont donné le même poids d'inosite hydratée pure. Le rendement est donc, en moyenne, de 2^{sr},98 par kilogramme ; il dépasserait certainement 3 0/00 s'il était possible de laver complètement le précipité volumineux que donne la chaux dans la purification initiale.

Composition de l'inosite. — Deux combustions, effectuées sur l'inosite anhydre, ont donné les résultats suivants :

	Trouvé.		Calculé pour $C^6H^{12}O^6$.
Carbone	39.64	39.72	40.00
Hydrogène.....	6.68	6.78	6.66

L'inosite cristallisée, maintenue à l'étuve à 110°, perd exactement le sixième de son poids, ce qui correspond à 2 molécules d'eau avec la formule $C^6H^{12}O^6$.

Dans le but de déterminer son poids moléculaire, on a appliqué à l'inosite la méthode cryoscopique de M. Raoult, et on a vu une solution contenant 2^{sr},5 d'inosite anhydre 0/0 d'eau se congeler à — 0°,29, la théorie indiquant — 0°,27 pour la formule en C^6 . Les conditions précédentes, auxquelles on a dû se soumettre à cause du peu de solubilité de l'inosite, étaient peu favorables : aussi a-t-on essayé en même temps une solution de saccharose de même concentration ; dans ce cas le point de congélation s'est fixé à — 0°,16, chiffre voisin de la théorie et assez éloigné du précédent pour qu'il n'y ait pas de doute possible. L'inosite possède donc bien la composition $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$ qui est admise par tous les auteurs.

Propriétés physiques (1). — L'inosite fond sans se décomposer vers 217° (210° suivant Scherer) et bout à 319° dans le vide en se

(1) TANRET et VILLIERS, pour la solubilité, la densité et la forme cristalline *Annales de Chimie et de Pharmacie*, 1881, p. 2).

colorant peu à peu. Sous la pression ordinaire l'inosite se charbonne avant de bouillir, et il est impossible de déterminer sa densité de vapeur.

L'inosite est peu soluble dans l'eau froide, très soluble à chaud, sans jamais donner de liquides sirupeux; elle ne se dissout pas dans l'alcool, qui la précipite de ses solutions aqueuses, non plus que dans l'éther. Facilement soluble dans l'acide acétique étendu et chaud, elle y cristallise plus aisément que dans l'eau.

L'inosite, examinée au polarimètre, d'abord en solution froide à 10 0/0 environ, puis en solution chaude à 38.7 0/0, ne possède pas de pouvoir rotatoire. Le *penicillium glaucum*, qui se développe assez péniblement à la surface de ses dissolutions, ne produit pas de dédoublement, ce qui porte à croire que l'inosite est inactive par constitution, et qu'elle ne renferme pas, suivant la théorie de MM. Le Bel et Van't Hoff, d'atome de carbone asymétrique.

Propriétés chimiques. — 1° *Action des réducteurs.* — L'hydrogène naissant de l'amalgame de sodium reste sans effet.

La poudre de zinc, en présence de 2 grammes d'inosite anhydre, a donné des gaz combustibles et une petite quantité de goudrons dans lesquels on n'a pu caractériser aucun corps défini.

L'acide iodhydrique de densité 1.85 donne, à 170°, une trace de benzine, qu'on a pu transformer en nitrobenzine, du phénol et surtout du triiodophénol, qui restent en dissolution dans l'excès d'acide iodhydrique. Ce dernier corps peut être isolé en le précipitant par la potasse, juste en quantité suffisante (1). On l'a caractérisé par son point de fusion (153° au lieu de 156°), par un dosage d'iode (79.1 au lieu de 80.7) et par sa transformation en acide picrique au contact d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant.

2 grammes d'inosite, traités par 16 centimètres cubes d'acide iodhydrique, ont donné ainsi 0^{gr},35 de phénol triodé pur.

L'inosite est donc un corps à structure hexagonale.

2° *Action des haloïdes.* — Le chlore et le brome n'agissent pas sensiblement à froid, soit à sec, soit en présence de l'eau. Dans ce dernier cas, si l'on chauffe, il peut y avoir oxydation de l'inosite; mais on n'a jamais vu se former de produits d'addition.

L'inosite ne renferme donc pas de double liaison dans sa molécule.

(1) Il est possible que le phénol triodé se forme au moment même où l'on ajoute la potasse et qu'il ne préexiste pas dans le liquide, car on peut en obtenir de petites quantités en traitant le phénol par les hypoiodites.

3° *Action des oxydants.* — Le nitrate d'argent ammoniacal ne donne rien si l'ébullition n'est pas très longtemps prolongée; en présence de soude ou de potasse il se forme rapidement un beau miroir métallique.

L'inosite ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

L'acide chromique, à froid, donne de l'acide carbonique et de l'acide formique.

Le permanganate de potassium paraît donner surtout de l'acide carbonique.

Si l'on chauffe en vase clos, à 100°, de l'inosite et du brome en présence de l'eau, on voit peu à peu le brome disparaître, et après quatre à cinq heures de chauffe, le liquide se colore en brun. Il donne alors, avec les sels de baryum, un précipité brun qui présente, après dessiccation, de beaux reflets verts de cantharide, qui ne renferme pas de brome, et qui est très voisin des produits colorés que forme l'acide azotique dans la réaction de Scherer.

L'acide azotique étendu n'agit pas, même par une ébullition de plusieurs heures.

L'acide azotique concentré, fumant ou non, attaque régulièrement l'inosite à la température de 100°; si l'action est prolongée, il se forme de l'acide oxalique; si au contraire on la ménage, en chauffant par exemple l'inosite dans une capsule ouverte avec cinq à six fois son poids d'acide azotique, jusqu'à siccité, on obtient un résidu blanc, amorphe, qui se dissout dans l'eau avec dégagement de gaz, et qui se colore en jaune aussitôt qu'on le chauffe ou qu'on y ajoute un oxyde basique. Ce produit est la matière première de la réaction de Scherer : il a été signalé déjà par MM. Tanret et Villiers (*loc. cit.*).

Si on ajoute un excès d'alcool à la dissolution de ce corps, on voit se former un précipité floconneux, amorphe, qui se redissout sans effervescence dans l'eau et se colore sous les mêmes influences que le produit primitif.

Au bain-marie, cette solution devient rapidement brune, et, à un certain état de concentration, elle laisse déposer des cristaux noirs, à éclat presque métallique, fort peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, ainsi que dans l'alcool. Cette matière peut être purifiée par de simples lavages ou par une seconde cristallisation, mais dans ce cas une portion notable du produit passe à l'état sirupeux sans cristalliser, et donne finalement un résidu brun, amorphe, qui paraît identique à la substance que donne le brome en agissant sur l'inosite en présence de l'eau.

L'analyse de ce corps noir conduit à la formule $C^6H^4O^6$, qui représente la tétraoxyquinone de Nietzki et Benckiser, obtenue auparavant par Lerch et décrite par cet auteur sous le nom d'acide dihydrocarboxylique.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	42.4	41.9
Hydrogène.....	2.65	2.32

En outre, tous les caractères de cette substance concordent exactement avec les propriétés connues de la tétraoxyquinone : c'est ainsi qu'en y ajoutant de l'acétate de baryum j'ai obtenu, sous forme de précipité brun violacé, le corps $C^6H^2BaO^6$, indiqué par Nietzki et contenant 43.5 0/0 de baryum au lieu de 44.6 qu'exige la théorie.

Si on remplace l'acétate de baryum par une solution de potasse, on obtient des combinaisons analogues, $C^6H^2K^2O^6$ et $C^6K^4O^6$, mais ces produits sont extrêmement altérables, et, par simple exposition à l'air, on les voit se transformer en rhodizonate de potassium $C^6K^2O^6$, que l'on peut à son tour changer en rhodizonate de baryum en le précipitant par le chlorure de ce métal. Ce composé est d'un rouge éclatant et absolument caractéristique à son seul aspect; il est d'ailleurs presque impossible de l'obtenir pur, et comme il se trouvait déterminé par son origine et ses caractères chimiques, on n'a pas cru nécessaire d'en faire l'analyse.

Les deux produits d'oxydation qui viennent d'être signalés, la tétraoxyquinone et l'acide rhodizonique, peuvent être obtenus plus aisément de la manière suivante : on attaque l'inosite, comme il a été dit plus haut, par un excès d'acide azotique; on évapore à sec, on arrose d'alcool et on évapore de nouveau dans le but de chasser l'acide libre que la matière pouvait contenir encore; on redissout dans une petite quantité d'eau bouillante et on ajoute, d'abord, un excès de carbonate de sodium en solution saturée, puis, de l'alcool, par petites portions; il se forme alors, surtout si l'on chauffe légèrement, un précipité grenu, cristallin, presque noir, et présentant parfois d'une manière très nette les reflets verts caractéristiques du rhodizonate de sodium. Ce produit est, en effet, un mélange de tétraoxyquinone et de dioxydiquinone disodées. On le recueille sur un filtre, on le lave à l'alcool faible, on le décompose par l'acide chlorhydrique en présence d'un excès d'alcool, on évapore à sec, enfin on reprend par l'alcool bouillant qui dissout la tétraoxyquinone et l'abandonne à l'état de pureté par l'évaporation. Le rendement est environ un dixième du poids de l'inosite, et j'ai

pu ainsi préparer, sans la moindre difficulté, 8 grammes de tétraoxyquinone cristallisée pure.

Sous l'influence de l'acide azotique concentré et froid, la tétraoxyquinone se convertit instantanément, avec élévation de température et dégagement de vapeurs rutilantes, en un corps blanc, cristallin, qui est, comme le montre l'analyse suivante, identique à la triquinone $C^6H^{10}O^{14}$ de Nietzki et à l'acide oxycarboxylique de Lerch. On l'obtient immédiatement très pur.

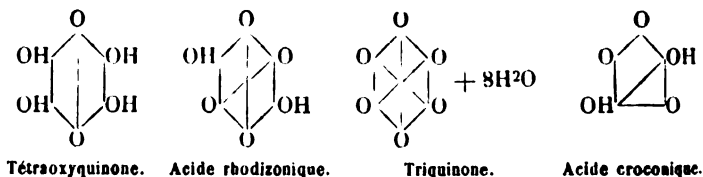
	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	23.4	23.1
Hydrogène.....	5.11	5.12

La triquinone est, comme on le sait, fort instable; elle reproduit facilement la tétraoxyquinone quand on la chauffe avec une solution d'acide sulfureux, et se transforme en acide croconique $C^5H^2O^5$ sous l'action de la chaleur ou des alcalis. J'ai préparé ainsi quelques décigrammes de croconate de potassium dont l'analyse concorde avec la formule $C^5K^2O^5 + 2H^2O$ que l'on assigne à ce sel.

	Trouvé.	Calculé.
Eau.....	15.27	14.17
Potassium.....	30.50	30.71

On peut obtenir encore le croconate de potassium en faisant passer un courant d'air dans une solution de tétraoxyquinone brute additionnée d'un excès d'alcali; le sel se dépose par l'évaporation des liqueurs, on le purifie par plusieurs cristallisations successives. Les rendements sont faibles.

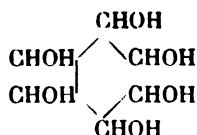
L'inosite donne donc successivement, quand on l'oxyde par l'acide azotique, de la tétraoxyquinone, de la dioxydiquinone ou acide rhodizonique, de la triquinone et de l'acide croconique. Or, Nietzki et Benckiser ont obtenu les mêmes corps, et dans le même ordre, en oxydant l'hexaoxybenzine $C^6(OH)^6$ ou le composé correspondant $C^6(OK)^6$ qui se forme par l'action de l'oxyde de carbone sur le potassium, et ils leur attribuent les formules de constitution suivantes :



dont les deux premières peuvent être considérées comme établies avec certitude.

L'inosite touche donc de près à la série aromatique, ainsi qu'on l'avait déjà vu par sa transformation en phénol sous l'influence de l'acide iodhydrique.

Constitution. — L'ensemble des caractères que l'on vient d'exposer nous permet d'établir la constitution de l'inosite. En effet, sa résistance à l'hydrogénation, l'absence de propriétés réductrices et la non-production d'acides à l'oxydation prouve qu'elle n'est pas aldéhyde. Si on ajoute qu'elle ne se combine pas au bisulfite de sodium et qu'il a été impossible de la dédoubler, comme cela arrive avec la lévulose, en acides gras moins riches en carbone, on peut conclure également qu'elle n'est pas acétone. Elle doit donc être uniquement alcool, et alcool secondaire, puisqu'elle ne fournit pas d'acides; par conséquent l'inosite est l'*hexahydrure d'hexaoxybenzine*



dont la formule explique à la fois son inactivité optique, sa grande stabilité et ses relations avec le phénol et avec les quinones.

C'est, en résumé, un produit d'addition de la benzine, qui se rattache à l'hexaméthylène des pétroles du Caucase et à l'hexachlorure de benzine.

On peut le rapprocher aussi des autres matières sucrées en l'envisageant comme de la mannite dont les deux extrémités se seraient réunies en perdant chacune un atome d'hydrogène, et, à ce point de vue, l'inosite devient un terme de passage entre la série grasse et la série aromatique, dont on connaît déjà un grand nombre de représentants dans le règne végétal.

N° 29. — Sur la préparation d'un silicostannate de calcium correspondant au sphène; par M. L. BOURGEOIS.

Le travail que j'ai l'honneur de présenter à la Société a eu pour but de rechercher s'il est possible de préparer un silicostannate de calcium CaSi.SnO_5 correspondant au système CaSiTiO_5 ; je me suis servi, pour résoudre cette question, du procédé même qui a donné à M. Hautefeuille (*Comptes rendus*, 1865, t. 59, p. 1865) de beaux échantillons de ce dernier minéral. Un mélange de silice et d'anhydride titanique était, comme on sait, chauffé à haute température au sein d'un excès de chlorure de calcium, et l'on

avait soin d'éviter l'accès d'une trop grande quantité de vapeur d'eau qui, décomposant le chlorure de calcium, résoudrait le sphène en silicate de calcium et en pérowskite CaTiO_3 .

Je me suis assuré d'abord que la fusion d'un mélange de silice et d'anhydride stannique, dans le chlorure de calcium, en présence de la vapeur d'eau (creuset de plâtre mal clos dans un four de Forquignon et Leclerc), ne fournit que du bisilicate de calcium et le stannate CaSnO_3 , corps isomorphe avec la pérowskite, déjà préparé par M. Ditte (*Comptes rendus*, 1883, t. 94, p. 701). J'ai alors procédé comme il suit : 3 parties de silice et 4 parties d'anhydride stannique sont placées dans un creuset en biscuit qu'on achève de remplir avec du chlorure de calcium en morceaux ; le creuset, muni de son couvercle, est placé dans un creuset en terre, également fermé, et le tout est chauffé pendant huit heures environ dans un four Perrot. Après refroidissement, on soumet la masse à un lessivage à l'eau acidulée (pour détruire le silicate de calcium qui a pu se former) ; celle-ci laisse divers produits. Si la fusion a été peu prolongée, le chlorure de calcium n'est pas décomposé et l'on obtient un mélange des deux bioxydes cristallisés ; la silice forme des lamelles hexagonales de tridymite (HAUTEFEUILLE, *Ann. sc. Éc. norm. sup.*, 1880, 2^e série, t. 9), et l'anhydride stannique de fines aiguilles de cassitérite, souvent radiées ou géciculées à la façon du rutile (DITTE, *loc. cit.*). Une réaction plus complète donne lieu à la formation du silicostannate cherché, que nous décrirons plus loin ; enfin, si l'action se prolonge (soit que la vapeur d'eau du foyer intervienne, soit qu'il y ait volatilisation de chlorures stannique ou silicique), il a fait du bisilicate de calcium et du stannate de calcium précipité. On voit que les choses se passent absolument comme dans les expériences de M. Hautefeuille relativement à la tridymite, au rutile, au sphène et à la pérowskite ; en fait, par suite des équilibres chimiques, tous ces divers produits peuvent cristalliser simultanément.

Le silicostannate de calcium constitue une poudre cristalline d'un blanc éclatant, dont les éléments ne dépassent pas quelques centièmes de millimètre. Ils apparaissent au microscope sous forme de prismes clinorhombiques compris sous les faces m , $d^{1/2}$ et d^1 . Le plus souvent, m et d^1 sont également développées, ce qui donne aux cristaux une apparence octaédrique. La biréfringence est moindre que dans le sphène, l'extinction a lieu à 38° environ de l'arête du prisme pour un cristal couché suivant g^1 , les deux axes optiques sont très écartés.

Les cristaux sont inattaquables aux acides, même à l'acide sul-

furique concentré chaud, au bisulfate de potassium, aux lessives alcalines. Bien moins fusibles que le sphène, ils fondent à peu près à la même température que l'alumine, en donnant un verre incolore.

L'analyse a été faite sur des cristaux qui avaient été séparés de la tridymite et de la silice gélatineuse par l'emploi de la liqueur Thoulet; la seule impureté visible au microscope était une trace de cassitérite. La densité a été trouvée de 4,34. Pour l'analyse, on a fondu la matière avec du carbonate de sodium, repris par l'acide chlorhydrique très étendu; il se sépare quelques flocons de silice. On recueille ceux-ci sur un filtre, la liqueur filtrée est précipitée par l'acide sulfhydrique. Le sulfure stannique formé est transformé en oxyde et celui-ci pesé. La liqueur, après séparation de l'étain, est évaporée à sec; on reprend par l'eau, on filtre sur le premier filtre pour rassembler toute la silice, et la liqueur filtrée est précipitée par l'oxalate d'ammonium. J'ai trouvé ainsi les résultats suivants :

	I.	II.	Calculé pour $\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{SnO}_2$.
Chaux.....	"	20,4	21,0
Silice.....	23,5	22,8	22,5
Anhydride stannique.....	55,8	56,4	56,4
		99,6	99,9

On voit que la formule est bien $\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{SnO}_2$ ou CaSiSnO_5 , et que les données précédentes permettent d'admettre l'existence d'un silicostannate de calcium isomorphe avec le sphène. Ce sel dérive donc d'un acide tétrasilicostannique H_2SiSnO_5 ou $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{Sn}(\text{OH})_4 - 3\text{H}_2\text{O}$.

Du reste, dans une expérience où l'on avait fondu du chlorure de calcium en présence d'un mélange de silice, d'anhydrides titanique et stannique, il s'est formé des cristaux semblables aux précédents, dans lesquels l'analyse qualitative a montré la présence de la chaux et des trois bioxydes.

Ajoutons que, dans les opérations qui précèdent, il se forme souvent sur les parois, au-dessus du niveau du chlorure de calcium, et entre le creuset et le couvercle, des petits cristaux très brillants de cassitérite en prismes bipyramidés. Il se fait aussi aux dépens du creuset, si l'action se prolonge un peu, des cristaux isotropes en forme d'icositétraèdres, qu'il y a lieu de rapporter au grenat grossulaire $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, d'après les expériences de M. A. Gorgeu (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 1885).

(Laboratoires de M. Fouqué, au Collège de France, et de M. Grimaux, à l'École Polytechnique.)

N° 30. — Sur la détermination de quelques points de fusion et de décomposition aux températures élevées; par M. H. LE CHATELIER.

Le pyromètre électrique que j'ai présenté récemment à la Société chimique me permettant d'effectuer les mesures des températures élevées avec rapidité et précision, j'ai songé à l'utiliser pour la détermination de quelques points de fusion des transformations dimorphiques et de décomposition des sels métalliques. Les données que l'on possède sur ce sujet paraissent fort vagues; les tables de Carnelley donnent pour les déterminations des points de fusion des sels alcalins des nombres divergeant parfois de 200 degrés. Il est vrai que, dans ces tables, il y a toujours un nombre indiqué comme méritant plus de confiance que les autres, c'est naturellement celui qui a été déterminé par l'auteur même de cette publication. A première vue, le procédé d'expérimentation employé par Carnelley ne paraît pas mériter une grande confiance; d'autant plus que ses premiers résultats furent, dans une seconde publication, modifiés d'une façon notable, de près de 50 degrés pour les températures voisines de 800 degrés.

Contrairement à ces prévisions, mes expériences ont donné des nombres qui, le plus souvent, concordaient, autant qu'on peut l'espérer, avec ceux du savant anglais. Il n'y avait donc pas grand intérêt à pousser plus loin cette première série de recherches. Je donnerai ici les points de fusion que j'ai obtenus en les rapprochant des nombres de Carnelley.

Le procédé d'observation que j'ai suivi consiste à placer le sel étudié dans un petit cône de platine de 5 millimètres d'ouverture, entouré lui-même d'une enveloppe épaisse de magnésie et terre réfractaire. Le tout était chauffé dans un four Forquignon dont le chalumeau était alimenté par une trompe. Cette disposition a pour objet d'assurer une uniformité de température aussi complète que possible dans toute la masse du sel en expérience. — La loi d'échauffement du couple placé au milieu du sel était enregistrée par la méthode photographique au moyen d'étincelles d'induction qui éclataient de seconde en seconde. Au moment de la fusion, il se produit un arrêt momentané dans l'échauffement qui se manifeste par le rapprochement et la superposition des images de la fente devant laquelle éclate l'étincelle.

Points de fusions.

Corps étudiés.	Observateurs.	
	Le Châtelier.	Carnelley.
KCl	740°	734°
NaCl	775	772
CaCl (1)	755	719
BaCl	847	772
SrCl (2)	840	812
NaO, CO ²	810	814
BaO, CO ²	795	»
KO, CO ²	885	834
NaO, SO ³	867	861
BaO, AzO ⁵	592	»
KO, SO ³	1015	»
KO, CrO ³	975	»
2NaO, PhO ⁵	957	»
KO, ClO ⁵	370	359
Cu ² S	1100	»
Fontes blanches très pures (3)	1135	»
Fonte grise (3)	1240	»
Fonte grise de moulage	1220	»
Nickel	1420	»

On voit par ce tableau que l'accord est complet pour les points de fusion de tous les sels alcalins; il n'y a d'écart notable que pour les trois chlorures de baryum, strontium et calcium. J'ai répété les expériences relatives à ces chlorures et suis toujours tombé sur les mêmes nombres.

Le même procédé d'observation peut s'appliquer à l'étude de tout phénomène chimique absorbant ou dégageant une quantité suffisante de chaleur pour amener une perturbation appréciable dans la loi d'échauffement. Mais on rencontre ici une difficulté, provenant de la lenteur de la plupart des réactions chimiques, qui ne se présente pas dans la détermination des points de fusion. Il est impossible d'élever la température d'un corps solide au-dessus de son point de fusion d'une façon appréciable, de telle sorte que, quelle que soit la rapidité d'échauffement, la température stationnaire de fusion reste toujours la même. Pour les réactions chimiques réversibles, au contraire, la vitesse de transformation ne perd

(1) Deux expériences concordant à 5° près.

(2) Trois expériences concordant à 5° près.

(3) Les deux échantillons de fonte sont ceux qui ont servi aux expériences de M. Osmond.

une valeur notable que lorsque le système est suffisamment éloigné des conditions d'équilibre. On sait, par exemple, que dans la mesure des tensions de dissociation, c'est par heure, parfois même par journée qu'il faut compter le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre. En suivant la méthode d'échauffement que j'ai adoptée, on observe dans une température différant de celle qui correspond à l'état d'équilibre. L'écart est en plus ou en moins suivant que l'on opère par échauffement ou par refroidissement ; on a donc, lorsqu'il est possible d'opérer dans les deux sens, deux limites extrêmes dont la moyenne diffère bien peu du nombre cherché.

Je donnerai ici quelques exemples montrant l'importance de ces écarts :

Gypse...	Température de déshydratation.....	110°
	— par échauffement rapide... ..	128
	Écart.....	18
		==
CaO,CO ² .	Température de dissociation.....	812°
	— par échauffement rapide.....	890
	Écart.....	80
		==
KO,SO ³ ..	Transformation dimorphique, échauffement..	580°
	— — refroidissement ^t .	530
	Ecart.....	50
		==

Dans toutes ces expériences, la vitesse d'échauffement est restée comprise entre 1° et 10° par seconde.

Le tableau ci-dessous résume quelques chiffres obtenus par ce procédé d'expérimentation.

KO,SO ³	Transformation dimorphique ..	550°
SrO,CO ²	— — ..	820
Acier dur.....	Récalescence.....	650
MgO,CO ²	Décomposition.....	680
CaO,CO ²	— ..	890
Dolomie.. {	MgO,CO ² .	765
	CaO,CO ² ..	895
FeO,SO ³	— ..	700
MnO,SO ³	— ..	990
MgO,SO ³	— ..	1160

Toutes les réactions étudiées ci-dessus sont réversibles ; le même mode d'observation peut être appliqué aux phénomènes non réversibles. Seulement, dans ce cas, il n'y a pas de température définie de réaction. Leur production peut être occasionnée non seulement par l'élévation de température, mais encore par un nombre indéterminé de circonstances : telle qu'action de présence, etc. Dans un grand nombre de cas, l'élévation de la température est le facteur principal, sinon unique, de la transformation, et la vitesse de cette transformation croît régulièrement avec la température. En procédant par échauffement, on trouvera une température de réaction déterminée et variant un peu avec la rapidité d'échauffement comme dans le cas précédent. Les réactions non réversibles se produisent la plupart du temps avec un dégagement de chaleur qui se manifeste sur la photographie par un espacement plus considérable des signaux lumineux.

Je donnerai, comme expérience de cette nature, la mesure de température de transformation du sesquioxyde de fer, de chrome et d'alumine. On sait que ces oxydes anhydres, échauffés progressivement, éprouvent une modification accompagnée d'un dégagement notable de chaleur, par suite de laquelle ils deviennent insolubles dans les acides.

Températures de transformation.

Al_2O_3	850°
Cr_2O_3	900
Fe_2O_3	950

Cette modification ne se produit qu'avec les oxydes provenant des combinaisons où ils jouent le rôle de bases, c'est-à-dire obtenus par la calcination modérée de l'azotate, ou la précipitation par l'ammoniaque d'un de leurs sels. On n'observe aucune transformation avec les oxydes sortant de combinaisons où ils jouent le rôle d'acides, c'est-à-dire obtenus en décomposant par l'eau ou les sels ammoniacaux les chromites, ferrites et aluminates alcalins.

N° 21. — Sur le kirsch; par M. X. ROCQUES.

Le kirsch est un alcool fort répandu dans la consommation. Son analyse et la recherche de ses falsifications présentent donc de l'intérêt, et voici la méthode d'essai à laquelle, après plusieurs tâtonnements, nous nous sommes arrêté.

Mode opératoire. — 125 centimètres cubes de kirsch, placés

dans un ballon d'un demi-litre à peu près, sont additionnés de 1 à 2 centimètres cubes d'une lessive de potasse caustique, de manière que le liquide soit fortement alcalin. On distille et on recueille 60 à 70 centimètres cubes. L'alcool distillé, ramené par addition d'eau au volume primitif (125°), est conservé pour être examiné. La solution potassique jaunit pendant la distillation, mais ne se trouble pas quand on opère sur du kirsch naturel. Un grand nombre de kirschs fabriqués donnent des flocons plus ou moins abondants. Le résidu de la distillation a une odeur qui rappelle l'infusion de tilleul (kirsch pur). L'odeur est aromatique et sent souvent l'amande dans le cas de kirschs fabriqués. La liqueur alcaline refroidie est rendue acide par addition d'une quantité suffisante d'une solution d'acide phosphorique. Cet acide détermine un louche dans les liqueurs provenant de kirschs naturels; il dissout, au contraire, le précipité formé par la potasse dans les produits du commerce, et donne une liqueur claire. On distille de nouveau, en faisant arriver le liquide distillé dans un petit ballon contenant 10 centimètres cubes d'ammoniaque. On poursuit la distillation jusqu'à ce qu'il reste environ 20 centimètres cubes de liquide dans le ballon.

Dosage de l'acide cyanhydrique. — Le liquide ammoniacal provenant de cette distillation est titré au moyen de la liqueur de Buignet. On attend quelques minutes, lorsqu'on a obtenu une teinte bleutée avec le liquide à essayer. Si la teinte persiste, on évalue la quantité de liqueur de cuivre ajoutée en excès pour produire la coloration. Pour cela, on prend un ballon analogue à celui qui a servi à faire le titrage, on y met de l'eau ammoniacale, et on ajoute de la liqueur de Buignet jusqu'à ce qu'on ait obtenu une teinte bleue identique à celle de l'essai.

On retranche cette quantité du nombre de centimètres cubes obtenus. Ce nombre multiplié par 80 donne la quantité en milligrammes d'acide cyanhydrique contenu dans 1 litre de kirsch. Ce dosage est très délicat et sa sensibilité est assez restreinte, de sorte qu'il faut le faire avec beaucoup de soins pour obtenir un bon résultat.

Examen de l'alcool distillé. — L'alcool distillé, obtenu dans l'opération précédente et ramené au volume de 125 centimètres cubes, est intéressant à examiner. Son odeur, l'action qu'exercent sur lui certains réactifs, permettent de juger s'il provient d'un kirsch pur ou fabriqué.

Odeur. — Celui qu'on obtient par distillation des kirschs purs a une odeur assez prononcée, *tout à fait différente de l'odeur de noyau* et qui rappelle un peu celle du coing. Les kirschs fabriqués

fournissent, au contraire, un alcool ayant une odeur agréable, mais bien différente de la précédente. Ils sentent presque toujours l'amande, et quelquefois d'une façon très prononcée. En traitant l'alcool par un peu d'éther, décantant et évaporant la solution éthérée, le résidu ne sent pas l'amande avec le kirsch pur.

Action de l'acide sulfurique monohydraté pur. — Cet essai se fait de la façon que Savalle a indiquée pour les alcools. 10 centimètres cubes d'alcool, placés dans un petit ballon, sont additionnés avec précaution de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique monohydraté pur. On chauffe en agitant jusqu'à ce que le liquide commence à bouillir, puis on le laisse refroidir et on le verse dans un petit flacon de 25 centimètres cubes de capacité, à bords parallèles. Dans ces conditions, l'alcool de kirsch pur donne une coloration *jaune*, sans fluorescence sensible. La couleur est tout à fait analogue à celle du perchlorure de fer dilué, et, pour l'apprécier, on peut la comparer, comme nous l'avons fait, à une solution diluée de ce sel. Nous avons pris pour type les dilutions suivantes :

1°	20 centimètres cubes de perchlorure de fer dans 1 litre d'eau.			
2°	40	—	—	—
3°	60	—	—	—
4°	80	—	—	—
5°	100	—	—	—
6°	120	—	—	—

La plupart des alcools provenant de kirschs fabriqués restent complètement incolores sur l'acide sulfurique. Ces kirschs sont, en effet, préparés au moyen d'alcool de riz, qui est presque pur et se colore fort peu sur l'acide sulfurique. Quelques kirschs fabriqués donnent un alcool qui se colore en gris rosé. Enfin, les kirschs préparés artificiellement au moyen d'eau de laurier-cerise, et qui paraissent être assez rares dans le commerce, donnent une coloration rouge vineux ou brun rosé.

Action du permanganate de potasse. — Si on ajoute à de l'alcool distillé quelques gouttes d'une solution de permanganate, on a, avec les kirschs purs, une réduction faible, mais sensible. La plupart des kirschs fabriqués ne donnent pas de réduction sensible.

Action du nitrate d'argent ammoniacal. — On n'obtient pas de réduction sensible, tant avec les kirschs purs qu'avec ceux du commerce.

Voici les nombres que nous avons trouvés pour des kirschs naturels :

ORIGINE.	ALCOOL.	ACIDITÉ en SO ⁴ H ⁶ .	ACIDE cyanhydrique en milligrammes par litre.	EXTRAIT sec.	INTENSITÉ de la coloration jaune produite par action de SO ⁴ H ⁶ sur l'alcool distillé.	REMARQUE.	REMARQUE.
Forêt Noire. Récolte 1883...	51,5	0.51	40	»	4,5	14	—
Rupt-aux-Nonnains (Mense)...	52,5	0.30	40	»	4,5	7	—
Environs de Saint-Dié.....	52	0.40	32	»	4,5	8	—
Environs de Bado.....	51	0.83	50	»	2	5	—
Luxeuil (Haute-Saône) :							
Récolte 1883.....	49	1.42	110	0.080	3	4,5	—
— 1884.....	50	0.83	64	0.120	3	8	—
— 1885.....	50	0.64	95	0.080	3,5	10	—
Kirsch mélangé.....	50	1.13	44	0.080	2	5,5	—
Forêt Noire. Récolte 1883...	49	1.10	25	»	3	3,5	—
Ste-Marie-en-Chanois (Haute- Saône).....	51	»	55	»	1,5	»	—

Quant aux kirschs du commerce, sur vingt nous en avons trouvé deux (10 0/0) présentant une composition analogue à celles du tableau ci-dessus. Quatre (20 0/0) étaient des coupages de kirsch pur avec des trois-six, et quatorze (70 0/0) étaient des alcools de riz dédoublés et parfumés au moyen d'un peu d'essence de noyaux. La plupart de ces kirschs ne donnaient pas la réaction de l'acide cyanhydrique par le sulfate de cuivre et la teinture de Gaïac. Ils présentaient la composition moyenne suivante :

Alcool.....	44°
Acidité.....	traces.
Acide cyanhydrique.....	traces, et, dans beaucoup de cas, néant.
Coloration sur l'acide sulfurique...	nulle ou gris rosé très clair.

Nous poursuivons ce travail et nous espérons arriver à caractériser les diverses essences employées pour faire des kirschs. Nous donnerons prochainement aussi les résultats obtenus dans l'essai des divers alcools de fruits à noyaux.

(Laboratoire municipal, le 10 février 1887.)

**N° 32. — Sur quelques expériences de cours ;
par M. A. NERMET.**

J'ai l'honneur de présenter à la Société chimique quelques petites expériences de cours qui n'ont pour seul mérite que leur extrême

simplicité. Je ne crains pas de les communiquer, parce que je suis tout à fait convaincu que les étudiants hésitent parfois à répéter les réactions qui exigent beaucoup de temps, des appareils compliqués et coûteux et aussi une habitude des choses de la chimie pratique qu'ils n'ont pu acquérir encore. D'ailleurs, je trouve encore excuse dans l'adage qui dit que *simplifier c'est progresser*.

Les corps dont il s'agit sont l'hydrogène silicié et le ferrate de potassium.

1° La préparation de l'hydrogène silicié exigeant l'obtention préalable du siliciure de magnésium ou de l'éther siliciformique tribasique est une expérience longue et difficile à exécuter. Or, en quelques minutes, on peut préparer des traces de ce gaz suffisantes pour constater son inflammation spontanée à l'air et la formation de fumées blanches de silice. Il suffit pour cela de prendre un petit morceau de tube de verre ordinaire de 4 à 5 millimètres de diamètre et de le fermer à un bout, en lui conservant une longueur d'environ 5 à 6 centimètres. Ce tube ayant été bien essuyé avec du papier, extérieurement et intérieurement, on y introduit un morceau de ruban de magnésium d'environ 2 centimètres de longueur, replié quatre fois sur lui-même et aplati entre les doigts. On chauffe ensuite le fond du tube dans la zone de fusion ou à la pointe de la flamme d'un bec Bunsen. En quelques instants, le verre et le métal sont portés au rouge, le magnésium réduit la silice du verre en contact, et le silicium mis en liberté forme du siliciure de magnésium qui couvre le fond du tube d'un enduit noir sur une hauteur d'à peu près 1 centimètre. On suit d'ailleurs l'incandescence due à la réduction de la silice et à la formation du siliciure métallique. On laisse refroidir le tube, et, quand il est encore un peu tiède, on y verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le magnésium en excès, le siliciure sont vivement attaqués et les bulles gazeuses emprisonnées entre de petites colonnes de liquide arrivent une à une à l'extrémité du tube. Elles brûlent à l'air en faisant entendre une crépitation caractéristique. Un enduit blanc de silice se dépose sur les bords, et des fumées de la même substance se répandent dans l'air. En répétant l'expérience, on peut quelquefois réussir à observer une belle couronne de silice rappelant les auréoles qui accompagnent la combustion spontanée, à l'air libre, du gaz de gingembre.

2° Veut-on opérer sur des quantités un peu plus grandes de matières, on prendra un dé à coudre en acier. Ce petit creuset sera d'abord chauffé au rouge dans un bec de gaz pour le débarrasser

de la couche d'étain qui le garnit intérieurement. Ceci fait, on enroule l'extrémité d'un fort fil de fer autour du bord saillant qui contourne l'ouverture, et on prend l'autre dans un support. On y introduit alors un mélange de silice des analyses (ou plus simplement de verre finement broyé) avec du magnésium en ruban ou mieux en poudre. Le volume total est celui d'une forte pincée. Il convient de chasser tout d'abord l'eau qui pourrait accompagner les matières siliceuses; on y parvient très vite en chauffant la poudre dans une petite cuiller à café en fer dont le manche est enfoncé dans un bouchon.

En chauffant le dé dans le bec Bunsen, on observe bientôt une vive incandescence. On retire de suite le petit creuset, et, dès que la flamme ne l'entoure plus, on constate que le siliciure brûle partiellement au contact de l'air. En effet, il se recouvre d'une couche blanche. Quand la masse est froide, on la place dans un verre et on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique. Le gaz silicié se forme et s'enflamme. Il reste au fond du dé une masse plus dure adhérente à la paroi. En la mouillant avec de l'acide chlorhydrique, sans la retirer, on obtient un dégagement plus rapide de gaz, une véritable poussée de petites flammes et des fumées très abondantes de silice.

3° Le ferrate de potassium est un corps très important pour la théorie et qu'on ne montre pas toujours aux élèves, même dans les cours de nos établissements d'enseignement supérieur. Voici un moyen simple de l'obtenir rapidement.

Il consiste à oxyder l'hydrate ferrique par l'hypochlorite de calcium dans une liqueur fortement alcalinisée.

Dans un tube à essais, on verse un demi-centimètre cube de perchlorure de fer et un excès de lessive concentrée de potasse. Un épais précipité jaune se rassemble au fond du tube; une liqueur incolore surnage. Si on jette dans le liquide échauffé par la réaction une forte pincée de chlorure de chaux commercial, l'acide ferrique ne se forme pas encore; mais, comme l'a constaté Artlett, il y a plus de vingt ans déjà, l'hydrate ferrique provoque la décomposition de l'hypochlorite, le magma fonce en couleur, mousse abondamment et il se fait un rapide dégagement d'oxygène qu'on peut caractériser en débarrassant le tube de la mousse qui le remplit, à l'aide d'une baguette en verre, et en introduisant une allumette carbonisée présentant un point en ignition.

En abandonnant l'expérience à elle-même, on constate que la liqueur surnageante reste *incolore*. Cependant, après quelques

heures, elle présente parfois une faible teinte *rose violacé* due à des permanganates développés dans ce milieu oxydant qui contient souvent des traces de manganèse. Pour observer le ferrate, il suffit de refroidir dans un verre d'eau le tube où se trouve le mélange d'oxyde de fer et de potasse ; on ajoute ensuite l'hypochlorite et un fragment de potasse solide, de la grosseur d'un pois. On fait un peu tiédir et on jette le magma sur un petit entonnoir au fond duquel est un tampon d'amiante. Il filtre une liqueur rouge violacé qui est la dissolution de ferrate de potassium.

En l'étendant d'eau et versant de l'acide chlorhydrique, on constate qu'elle se détruit. La teinte jaune caractéristique du chlorure ferrique acide remplace la teinte violacée du ferrate. En même temps, il se dégage des petites bulles incolores de gaz oxygène pur. En effet, si la dissolution est suffisamment étendue, le chlore provenant de la réaction de l'hydracide sur les composés chlorés qui accompagnent le ferrate, reste dissous. On peut, avec cette liqueur, répéter toutes les autres expériences qui permettent de caractériser les ferrates.

4° Je profite de cette note pour relater un accident survenu au laboratoire de l'École Centrale. Il me semble utile de le signaler à mes collègues.

Avant une leçon, je préparais au laboratoire l'anhydride hypochloreux par le procédé classique : action du chlore sec sur l'oxyde jaune de mercure refroidi, etc., etc., opération que j'ai mainte fois menée à bonne fin.

Habituellement je condensais l'anhydride dans un volumineux mélange de glace et de sel. J'aurais bien dû m'en tenir là. Mais, voulant mieux faire et assurer une condensation plus parfaite du gaz chloré, je substituai au mélange réfrigérant habituel, le chlorure de méthyle liquide.

Depuis longtemps déjà la préparation marchait avec la plus grande régularité ; le rendement était excellent et j'avais déjà recueilli 5 ou 6 centimètres cubes d'anhydride hypochloreux. La leçon commençant, je m'absentais avec l'intention de revenir quelques instants après pour mettre fin à l'expérience. Je priai un aide de jeter un coup d'œil sur l'appareil et d'éviter, le cas échéant, que le dégagement de chlore ne devint par trop rapide. J'étais à peine entré à l'amphithéâtre, qu'une épouvantable explosion me fit rebrousser chemin au plus vite. L'appareil, venant d'éclater, la personne présente, heureusement éloignée, avait la figure ensanglantée ; mais sa blessure était légère et consistait en une simple déchirure du lobe de l'oreille droite. Le tube abducteur du gaz

hypochloreux était planté horizontalement dans un grand flacon en verre placé plus loin. Le récipient et le vase à chlorure de méthyle étaient pulvérisés. La brique servant de support était percée d'un grand trou. Chose curieuse, le reste de l'appareil était intact, sauf le premier flacon laveur, le plus éloigné cependant, qui était rompu en deux morceaux seulement.

Après avoir bien réfléchi sur ce sujet, M. Gernez et moi, nous n'avons rien trouvé à critiquer dans l'appareil et dans la façon dont il était conduit. Seul, le mélange réfrigérant avait été changé. Il est donc probable que le chlorure de méthyle est la cause de l'explosion et que les vapeurs, en rencontrant l'anhydride hypochloreux, ont provoqué sa décomposition. Il en est alors résulté les effets explosifs habituels aux composés oxygénés du chlore.

En tout cas, l'accident étant arrivé et étant encore possible, comme il peut être redoutable par ses conséquences, j'ai cru bon de le signaler.

N° 33. Sur deux nouveaux colorants pour les vins ;
par M. A.-J. FERRIRA DA SILVA.

L — Ayant, en l'occasion d'examiner dernièrement deux colorants pour les vins, de provenance allemande, que l'on a cherché à répandre en Portugal, j'ai cru devoir appeler l'attention des viticulteurs et des commerçants portugais, dans des Revues scientifiques du pays (1), contre l'emploi de pareils colorants, qui leur étaient livrés comme étant inoffensifs et exclusivement composés de substances végétales.

La note que j'ai l'honneur d'adresser à la Société chimique a pour but de faire connaître ces produits et les moyens de les déceler dans les vins.

III. — L'un des colorants se présentait sous forme d'une poudre brune, parsemée de petits points jaunes de safran, visibles même à l'œil nu. Cette poudre se dissolvait dans l'eau et lui communiquait une belle coloration rouge vineuse : 0^{gr}, 4 à 0^{gr}, 5 de la poudre dissous dans un litre d'eau, donnaient à cette masse liquide un ton rouge comparable à celui de certains vins naturels. L'ammoniaque communiquait à cette dissolution aqueuse une coloration vert jaunâtre.

— *quanto magis et magis*

(1) O *Agricultor português*, numéros des 1^{er} et 15 juillet 1886 ; A *Sinthe* publica, numéros du 15 juillet et du 15 août 1888.

D'après mes analyses, ce colorant est formé de *sulfo-fuchsine*, *chrysaine* (tropoléine O) et de *bleu de méthylène*, mélange qui fait une de ces espèces de colorants qui deviennent *verts* sous l'influence de l'ammoniaque.

Les différents composés dont est formée cette substance peuvent être constatés :

1° Au moyen du bioxyde de manganèse, employé suivant les indications de M. Cazeneuve;

2° Au moyen du bioxyde de plomb (M. Blarez);

3° Enfin, au moyen du mélange d'acétate de mercure et de magnésie (procédé Bellier).

L'usage de l'oxyde jaune de mercure, indiqué par M. Cazeneuve, doit être évité, car j'ai eu l'occasion de constater que, traités par ce réactif, les vins de nos cépages donnent, très souvent, à la filtration, un liquide plus ou moins rose.

III. — L'autre colorant se présentait sous forme d'une poudre grise, ayant un aspect assez homogène. Son pouvoir tinctorial était moindre que celui du colorant que l'on a décrit plus haut : il en fallait 0^{gr}, 8 pour communiquer à un litre d'eau le ton des vins naturels. Cette substance ne se colorait pas en vert par l'ammoniaque.

D'après mes analyses, cette poudre était formée de *rouge de rocelline* ou de *rouge soluble*, associé à une matière violacée et à une matière bleue, cette dernière étant probablement elle-même le violet de fuchsine et l'indigo soluble. Un vin naturel contenant 0^{gr}, 278 de ce colorant par litre s'est comporté de la façon suivante :

a) Traité par la potasse et l'acétate de mercure (procédé de Ch. Girard), ou par un mélange de 20 parties de magnésie et 80 parties d'acétate de mercure, il donnait, à la filtration, un liquide rouge;

b) Traité par le bioxyde de manganèse et le bioxyde de plomb, il donnait aussi, à la filtration, des liquides roses;

c) Enfin, traité par l'alun et le carbonate de sodium, il donnait également, à la filtration, un liquide rouge.

J'ajouterai, pour terminer, que ces deux colorants présentent encore le grave inconvénient de nuire à la conservation des vins, car ils se précipitent dans le vin, au bout de quelque temps, et entraînent, avec eux, une grande partie de la couleur propre du vin naturel.

(Porto, laboratoire municipal, janvier 1887.)

N° 24. — Observations sur le procédé de M. Weil pour le dosage volumétrique du zinc gris en poudre; par le professeur KUPFFERSONLEGER (1).

Ce procédé consiste à faire tomber 0,4 de zinc en poudre au fond d'une capsule de porcelaine, ou mieux de platine, dans laquelle on a versé 50 centimètres cubes d'une solution neutralisée de chlorure cuivrique qui renferme exactement 0,5 de cuivre pur.

On pose sur la poudre de zinc un fil de platine roulé en spirale plate à sa partie inférieure, et dont la tige sort du liquide pour pouvoir l'agiter.

Le zinc métallique se transforme en chlorure et précipite une quantité équivalente de cuivre.

Lorsque l'action a cessé, on retire le fil de platine, puis on verse dans la capsule, goutte à goutte, un peu d'acide acétique pour rendre la liqueur limpide. De celle-ci, étendue au volume de 100 ou 200 centimètres, on prend 10 centimètres cubes, on y verse deux à trois fois son volume de ClH pur et l'on détermine à l'ébullition et jusqu'à décoloration de la liqueur, avec une solution de chlorure stanneux, la quantité de cuivre restée dans la liqueur.

M. Weil s'est assuré de l'exactitude de son procédé en opérant sur du zinc pur en grenailles.

Mais nous faisons observer que le zinc, en poudre gris d'ardoise, contient souvent du fer et du cadmium, qui réduiront aussi du chlorure cuivrique, d'où erreur, dont M. Weil ne dit rien.

Si le zinc en poudre ne contenait pas d'autres métaux, il ne serait pas nécessaire d'en faire l'analyse.

Il nous semble donc que, en traitant ce zinc par de l'acide sulfurique très étendu d'eau bouillie, on dissoudrait le zinc, le fer, leurs oxydes et un peu de cadmium; puis qu'en traitant cette dissolution par du carbonate ammonique, et filtrant ensuite, la liqueur claire, qui ne contiendrait que du sulfate de zinc, pourrait être essayée par du sulfure sodique normalisé. Ce serait moins compliqué et plus sûr que le procédé de M. Weil. En opérant ainsi, on connaîtrait non seulement la quantité de zinc métallique contenue dans la poudre grise, mais encore celle de l'oxyde, qui a de la valeur aussi.

N° 25. — Note sur la valeur agricole du phosphate rétrogradé; par M. Jules JOFFRE.

De nombreuses discussions ont eu lieu, parmi les agronomes, relativement à la valeur agricole du phosphate rétrogradé, c'est-à-

(1) Voir le *Bulletin de la Société chimique* du 20 janvier dernier.

dire de cette partie des superphosphates, qui, après avoir été soluble dans l'eau, y est redevenue insoluble, et qui se distingue du phosphate tricalcique en ce qu'elle se dissout dans le citrate d'ammoniaque. En réalité, dans la pratique, ce phosphate n'est pas autre chose que du phosphate de fer, ainsi que l'a démontré M. Millos.

Déjà, en 1880, j'avais essayé de me rendre compte de la valeur du phosphate rétrogradé, en déterminant son coefficient de solubilité dans l'eau. Ce coefficient, extrêmement faible, est d'environ $\frac{2}{100,000}$, c'est-à-dire très peu éloigné de celui du phosphate tricalcique. Il y avait donc de fortes présomptions pour que la valeur agricole de ces deux phosphates fût sensiblement la même puisque la solubilité était aussi minime chez l'un que chez l'autre, ou, pour mieux dire, l'insolubilité aussi grande.

J'avais, en outre, essayé la solubilité dans l'eau chargée d'acide carbonique et dans la solution des différents sels qui peuvent se rencontrer dans la pratique agricole. Enfin, j'avais essayé l'action même de la terre arable. Dans toutes ces expériences, l'insolubilité du phosphate de fer n'avait pas été sensiblement modifiée.

Depuis lors, des essais agricoles ont été faits, avec le concours de divers agronomes, en vue de résoudre la question de la valeur agricole du phosphate rétrogradé.

Les engrais répandus sur les parcelles des champs d'expériences étaient égaux à tous les points de vue, sauf que l'un contenait du phosphate soluble dans l'eau, l'autre du phosphate rétrogradé et le troisième du phosphate insoluble proprement dit (phosphate des nodules).

Le phosphate rétrogradé avait été préparé par le lavage d'un superphosphate qui en contenait beaucoup. C'était donc bien du phosphate rétrogradé, formé par du phosphate de fer, tel qu'il se trouve dans les superphosphates que l'on emploie en agriculture.

L'acide phosphorique, sous ces différentes formes, avait été répandu à la dose moyenne de 22 ^{kg}, 5 par hectare.

Voici les résultats, en moyenne, de six essais faits sur le blé, dans quatre localités différentes :

Sans engrais phosphaté.....	1,441 ^{kg}	de grain	par hectare.
Avec phosphate rétrogradé.....	1,559	—	—
Avec phosphate insoluble des nodules..	1,580	—	—
Avec phosphate soluble dans l'eau.....	1,736	—	—

Les résultats obtenus par le phosphate rétrogradé et par le phosphate des nodules peuvent être considérés comme égaux ; mais

le résultat du phosphate soluble est franchement supérieur.

De plus, si on calcule la différence entre la valeur de l'excédent du grain et la valeur de l'engrais, on voit que ces résultats démontrent que l'agriculteur a un avantage pécuniaire à employer le phosphate soluble dans l'eau malgré son prix plus élevé.

En effet, le *superphosphate* a augmenté le rendement des six parcelles de terre qui l'ont reçu de 295 kilogrammes de grain en moyenne par hectare ; ce qui fait, à 20 francs les 100 kilogrammes, une augmentation de produit en argent de 59 francs. En déduisant de cette somme 18 francs, montant de 22^k,5 d'acide phosphorique à 0 fr. 80 le kilogramme, il reste 41 francs.

Le *phosphate fossile des nodules* a augmenté le rendement en grain sur six autres parcelles de 139 kilogrammes en moyenne par hectare, ce qui fait, à 20 francs les 100 kilogrammes, une augmentation de produit en argent de 27 fr. 80. En déduisant 6 fr. 75, montant de 22^k,5 d'acide phosphorique, à 0 fr. 30 le kilogramme, il reste 21 fr. 05.

Le *phosphate rétrogradé* a augmenté sur six autres parcelles le rendement en grain de 118 kilogrammes en moyenne par hectare, ce qui fait à 20 francs les 100 kilogrammes une augmentation de produit en argent de 23 fr. 60. En déduisant 15 fr. 75, montant de 22^k,5 d'acide phosphorique, à 0 fr. 70 le kilogramme, il reste 7 fr. 85.

Il est vrai que, dans trois autres expériences qui ont été faites dans des terres acides, le phosphate insoluble s'est bien comporté. Mais, dans ces terres spéciales, le phosphate rétrogradé ne s'est pas mieux comporté que le phosphate insoluble proprement dit.

C'est d'ailleurs un fait connu depuis longtemps que dans certaines terres, comme les landes de la Bretagne, le phosphate insoluble réussit bien. Bobierre et Malagutti admettaient, ce que personne ne conteste, que dans certaines terres et dans certaines conditions on peut substituer aux superphosphates le phosphate simplement moulu ; mais ils n'ont jamais enseigné que ce dernier pouvait remplacer avantageusement les superphosphates dans la généralité des cas.

Une seconde série d'expériences a été faite, non plus avec un même genre de culture (le blé) dans différents sols, mais avec différentes cultures dans un même sol.

Les résultats de cette seconde série d'essais ont été tout à fait semblables à ceux obtenus avec la culture du blé.

Ces expériences confirment donc entièrement les conclusions du travail, purement chimique, que j'avais publié en 1890.

C'est là un exemple frappant des indues toujours certains que les expériences de laboratoire bien comprises peuvent procurer à l'agriculture comme à l'industrie.

Pour terminer, il convient de jeter un coup d'œil rapide sur les différents travaux qui sont mis en avant pour appuyer l'opinion de l'égalité d'action du phosphate rétrogradé et du phosphate soluble.

Le travail le plus important est celui qui a été exécuté pendant huit années par M. Grandeau, dans les environs de Nancy. Ces essais paraissent avoir été faits avec le plus grand soin. Mais il convient de remarquer que la comparaison a porté sur le phosphate bicalcique (phosphate précipité) et non sur le phosphate de fer, qui forme en réalité le phosphate rétrogradé. Erreur d'ailleurs fort naturelle si on se reporte à l'époque où ont été commencés ces essais. On pensait, en effet, avant la publication du travail de M. Millot, que le phosphate rétrogradé était du phosphate bicalcique.

De plus, le terrain sur lequel ont eu lieu ces expériences paraît être de ceux sur lesquels le phosphate insoluble réussit aussi bien que le phosphate soluble. Il n'était donc pas possible d'y comparer l'action du phosphate rétrogradé, qui est, si on peut s'exprimer ainsi, une variété de phosphate insoluble.

Dans les essais de M. Petermann, les phosphates de fer et d'alumine ont donné plus que le phosphate soluble et que le phosphate insoluble. Mais ces phosphates paraissent avoir été préparés artificiellement. Leur identité avec celui qui se trouve dans les superphosphates ne serait donc pas établie. De plus ces essais ont été faits dans un sol spécial : les terres de la Campine.

Dans le travail de M. Jamieson, cet auteur attribue une plus-value de 7 pour 100 aux rendements obtenus avec le phosphate soluble sur ceux obtenus avec le phosphate insoluble. C'est déjà là un avantage marqué. Il n'a pas expérimenté le phosphate de fer.

Le mémoire de M. Dünkelberg est plutôt le résumé des opinions des diverses personnes qui se sont occupées de cette question que le récit d'expériences personnelles.

Quant à l'opinion du docteur A. Vœlcker, qui est souvent mise en avant, cet auteur a donné, dans les *Annales agronomiques*, tome VI, p. 501, le compte rendu d'expériences, qui sont tout à fait en faveur de la supériorité du phosphate soluble.

Le travail de M. Moerker relate des essais qui ont été faits, soit avec du phosphate précipité (bicalcique), soit avec des superphosphates contenant du phosphate rétrogradé mais non pas avec du

superphosphate épuisé, comme cela a été fait dans les expériences que nous avons citées.

Enfin, le travail de M. A. Joly, publié dans les *Annales de la science agronomique* (1884, t. II), ne contient que l'exposé d'expériences de laboratoire et non le résultat d'essais agricoles.

On voit donc que, si l'on examine avec soin ces différents mémoires, on trouve qu'ils ne démontrent nullement d'une façon incontestable la supériorité du phosphate rétrogradé.

Je crois donc que, si de nouveaux expérimentateurs se livrent à des essais agricoles sur cette même question, ils arriveront toujours à la même conclusion que celle que j'ai émise en 1880 et qui se trouve aujourd'hui confirmée par des essais faits en agriculture.

N° 26. — De l'action de l'acide chlorhydrique sur la solubilité des chlorures; par M. R. ENGEL.

Dans une note précédente (*Bulletin*, mars 1886), j'ai montré par quelques exemples que la solubilité des chlorures que l'acide chlorhydrique précipite de leur solution aqueuse diminue, en présence de cet acide, d'une quantité correspondant sensiblement à un équivalent du chlorure pour chaque équivalent d'acide chlorhydrique ajouté. J'ai fait remarquer que cette loi qui n'est qu'une loi approchée, est vraie surtout au début de la précipitation et que, pour plusieurs chlorures, les trois quarts du sel en solution sont précipités conformément à cette loi.

J'ai poursuivi l'étude de ce fait complètement inattendu et j'ai observé qu'il est très général.

Les chlorures des familles de métaux les plus différentes, ceux qui cristallisent à l'état anhydre, comme ceux qui cristallisent avec de l'eau, les plus solubles comme ceux qui ont une solubilité moindre, obéissent à cette loi au début de leur précipitation par l'acide chlorhydrique et l'on ne voit aucune relation entre le point à partir duquel la précipitation d'un chlorure s'en écarte et les autres propriétés physiques et chimiques de ce sel.

Je citerai deux nouveaux exemples pris parmi les chlorures les plus solubles dans l'eau.

Équivalents de chlorure de magnésium dans 10 centimètres cubes de solution saturée en présence d'un nombre variable d'équivalents d'acide chlorhydrique.

	MgCl.	HCl.	Somme des équivalents.	Densité.
I.....	99,55	"	99,55	1,362
II.....	95,5	4,095	99,595	1,354

	MgCl.	HCl.	Somme des équivalents.	Densité.
III.....	90,0	9,5	99,5	1,344
IV.....	82,5	17	99,5	1,300
V.....	79	20,5	99,5	1,297
VI.....	71	28,5	99,5	1,281
VII.....	60,125	42	102,125	non prise
VIII.....	46,25	58,75	105	—
IX.....	38,5	68,5	107	—
X.....	39	76	108	—

Équivalents de chlorure de calcium dans 10 centimètres cubes de solution saturée en présence d'un nombre variable d'équivalents d'acide chlorhydrique.

	CaCl.	HCl.	Somme des équivalents.	Densité.
I.....	92,7	"	92,7	1,367
II.....	83,7	9,1	92,8	1,344
III.....	77,1	16	93,1	1,326
IV.....	66,25	29,25	95,5	1,310
V.....	53,75	43,45	97,20	1,283
VI.....	36,25	63,5	99,7	1,250
VII.....	20,3	95	115,3	1,238

Les chlorures de baryum et de strontium se rapprochent du chlorure de sodium, c'est-à-dire sont précipités pendant fort longtemps par l'acide chlorhydrique équivalent à équivalent.

Le chlorure de lithium se rapproche du chlorure de magnésium.

Le chlorure de potassium se comporte comme le chlorure d'ammonium dont la solubilité, ainsi que je l'ai déjà indiqué, diminue un peu moins que celle des autres chlorures sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Après ma première communication sur ce sujet, M. Jeannel a étudié l'action de l'acide chlorhydrique sur la solution de chlorure de potassium (*C. R.*, 9 août 1886). Cherchant à représenter le phénomène plus exactement que je ne l'avais fait, M. Jeannel imagina d'ajouter à la somme des équivalents de chlorure et d'acide le nombre d'équivalents d'eau contenu dans un même volume de solution et arriva à la conclusion suivante : « Pour un même chlorure, les quantités de sel et d'acide contenues dans un même volume de dissolution peuvent varier dans des proportions considérables sans que la somme des équivalents (eau, acide et sel) change de plus de quelques millièmes.

« Cette somme est encore la même, à quelques millièmes près, quel que soit le chlorure considéré. »

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que le millier d'équivalents d'eau que M. Jeannel ajoute à 40 ou 50 équivalents de sel et d'acide est l'unique cause pour laquelle la somme de tous les équivalents, eau, acide et sels ne s'éloigne pas beaucoup de 1000.

S'il en fallait une preuve, il suffirait de constater, entre autres exemples, que pour le chlorure ammonique la somme de tous les équivalents, calculée par M. Jeannel pour 10 centimètres cubes, varie de 967 à 1021, soit une différence de 54 équivalents, alors que 10 centimètres cubes d'eau ne dissolvent que 46 équivalents de chlorure ammonique.

Ce n'est au contraire que pendant que l'acide précipite le sel équivalent à équivalent que la quantité d'eau variable pour chaque chlorure est sensiblement la même pour un même chlorure.

On ne saurait attribuer la cause de ce phénomène à une fixation d'eau par l'acide chlorhydrique qui aurait pour conséquence de diminuer la solubilité du chlorure.

Il me semble en effet incontestable que l'eau de cristallisation des chlorures hydratés et l'eau qui se combine avec l'acide chlorhydrique interviennent comme dissolvant, puisque l'action est la même pour les chlorures anhydres et pour les chlorures hydratés calculés à l'état anhydre.

D'autre part la solubilité des divers chlorures étant fort différente, l'acide chlorhydrique devrait s'unir dans chaque cas à un nombre différent d'équivalents d'eau et approximativement au nombre d'équivalents d'eau nécessaires pour dissoudre l'équivalent du sel.

Cet état spécial d'équilibre s'observe également dans l'action de l'acide azotique sur la solution des azotates; mais, fait remarquable, l'acide sulfurique se comporte tout différemment en agissant sur la solution des sulfates avec lesquels il ne forme pas de sulfates acides. Cette étude sera l'objet d'une prochaine publication.

N° 37. — Sur la solubilité à 0° des chlorures de magnésium et de calcium; par M. R. ENGEL.

Dans les expériences que j'ai faites sur la solubilité des chlorures en présence d'acide chlorhydrique, j'ai dû déterminer la solubilité des divers chlorures dans l'eau à 0°. Pour un grand nombre de sels je suis arrivé aux résultats déjà obtenus par plusieurs expérimentateurs; pour d'autres j'ai pu décider entre les chiffres discordants de divers chimistes quels étaient ceux qui devaient être considérés comme inexacts.

La solubilité à 0° du chlorure de calcium et celle du chlorure de magnésium me paraissent dignes d'être notées.

Il est, en effet, difficile d'obtenir une solution exactement saturée, à une température donnée, de chacun de ces sels par suite de la facilité avec laquelle ils donnent naissance à des solutions sursaturées. Aussi les données relatives à leur solubilité sont-elles complètement différentes suivant les expérimentateurs. Voici quelques-uns des résultats de Mulder et de Poggiale qui montrent combien sont grandes les différences entre les nombres trouvés par l'un ou l'autre chimiste :

100 parties d'eau dissolvent.

Température.	D'après Mulder.	D'après Poggiale.	Différence.
20°.....	74 ^{gr}	70,20	3,72
40°.....	110	78,08	32
60°.....	129	88,43	40,57

Ainsi 100 grammes d'eau dissolvent, à 60°, d'après Mulder, 40 grammes de chlorure de calcium de plus que n'en a trouvé Poggiale.

Même à 0°, les auteurs n'arrivent pas à des chiffres concordants.

100 parties d'eau dissolvent à 0°.

D'après Mulder.....	49,6	parties de chlorure de calcium anhydre.
— Poggiale....	64,37	—
— Kammerl....	58,35	—

Il résulte de ces faits que la courbe de solubilité du chlorure de calcium reste à tracer et qu'à aucune température on ne connaît sa solubilité avec une certaine approximation (1 0/0 par exemple).

J'ai déterminé la solubilité de ce sel à 0° en apportant le plus grand soin à la préparation d'un corps pur et à celle d'une solution **exactement saturée**. Pour obtenir cette dernière, on introduisit du chlorure de calcium cristallisé dans un flacon placé dans de la glace fondante et on y ajouta de l'eau. Un courant d'air traversant bulle à bulle le liquide depuis la partie inférieure du flacon assurait le mélange des couches. Après vingt-quatre heures on plongea à la partie supérieure du liquide un panier de platine rempli de cristaux de chlorure de calcium. Voici les résultats obtenus :

	Poids de 10 centimètres cubes à 15°.	Équivalents en solution dans 10 centimètres cubes.
Après 2 jours.....	1,3623	91,25
— 3 —	1,3640	91,5
— 5 —	1,3660	92,5
— 8 —	1,3680	92,8
— 15 —	1,3665	92,7

Inversement en partant d'une solution faite à la température ordinaire et la maintenant à 0, on a obtenu après 8 jours :

Densité.	Équivalents en solution dans 10 centimètres cubes.
13,670	92,6

et les résultats de plusieurs autres analyses ont oscillé entre les chiffres 92,5 et 92,9. Moyenne : 92,7 avec la densité 13,670.

D'où l'on calcule que 100 parties d'eau dissolvent 60 p., 3 de chlorure de calcium calculé à l'état anhydre. Ce chiffre se rapproche le plus de la solubilité donnée par Hammerl.

Quant au chlorure de magnésium, on indique dans les ouvrages de chimie qu'une partie de ce sel à l'état cristallisé exige, pour se dissoudre, 0,6 parties d'eau froide. Sauf cette indication peu précise, il n'existe rien à ma connaissance sur la solubilité du chlorure de magnésium à 0°.

En opérant comme pour le chlorure de calcium, j'ai trouvé que 100 parties d'eau dissolvent, à 0°, 52 p., 2 de chlorure de magnésium calculé anhydre. La solution saturée a une densité de 13,619 à 15°.

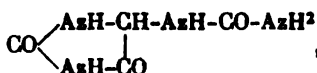
ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la constitution du glycolurile ; O. WIDMAN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2477). — L'auteur, en étudiant comparative-ment le glycolurile et l'acétylène-urée obtenue par H. Schiff dans l'action du glyoxal sur l'urée, arrive à conclure que ces corps sont identiques.

Il se base sur l'examen de l'action de l'eau de baryte bouillante, de la solubilité dans l'eau, de la forme cristalline et des précipités obtenus avec l'azotate d'argent ammoniacal.

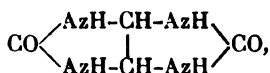
Le mot de glycolurile doit donc disparaître de la nomenclature. La formation de l'acétylène-urée dans l'action de l'amalgame de sodium sur l'allantoïne peut s'expliquer ainsi : l'allantoïne



donne, sous l'influence de l'hydrogène naissant, le composé



qui se change spontanément en un anhydride interne



acétylène-urée ou glycolurile.

CH. C.

Sur la présence du cymène ordinaire et d'un carbure aromatique en C^9H^{12} dans les produits de la distillation de la résine ; W. KELBE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1989). — L'auteur a distillé de la résine et a constaté la présence du cymène ordinaire dans les produits de la distillation, en faisant un acide sulfoconjugué et une amide qu'il a pu identifier avec ceux qui ont été décrits.

Il a observé en outre que la portion bouillant à 160° donnait avec l'acide sulfurique une combinaison dont le sel de baryte, qu'il a analysé, est $(\text{C}^9\text{H}^{11}\text{SO}_3)^2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Cet acide provient donc d'un carbure en C^9H^{12} .

P. C.

Sur quelques dérivés de la benzine à poids moléculaire élevé. F. KRAFFT. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2982). — **Pentadécylphénylacétone** $\text{C}^{15}\text{H}^{31}.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5$. — On dissout 1 partie de chlorure de palmityle dans 2 parties de benzine et on ajoute peu à peu en refroidissant du chlorure d'aluminium (1,5 p.). Lorsque la réaction est calmée, on chauffe progressivement le mélange pendant 2 à 3 jours. On verse dans l'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on chasse la benzine par ébullition. On filtre, on lave et on soumet la masse desséchée à un fractionnement sous la pression de 15 millimètres. L'acétone brute est traitée par l'alcool et l'ammoniaque, pour éliminer l'acide palmitique régénéré; ce dernier est précipité à l'état de palmitate de baryum insoluble; par addition d'une plus grande quantité d'eau à la dissolution alcoolique, l'acétone se précipite; on rectifie une seconde fois dans le vide et on fait cristalliser une fois le produit dans l'éther. L'acétone pure forme des lamelles volumineuses, brillantes, fusibles à 59° et bouillant à $250-251^\circ$ sous la pression de 15 millimètres de mercure. Par oxydation elle se scinde en acide benzoïque et en acide pentadécylique, fusible à 51° .

Hexadécylbenzine. $\text{C}^{16}\text{H}^{33}.\text{C}^6\text{H}^5$. — L'iodure de cétyle, la

benzine iodée et le sodium fournissent de l'hexadécylbenzine. Ce hydrocarbure fond à 27° et bout à 230° sous la pression de 15 millimètres. L'acide sulfurique fumant fournit un acide monosulfoné dont le sel sodique $C^{16}H^{33}C^6H^4.SO^3Na$ est peu soluble. Par fusion avec la potasse à 250°, il fournit de l'hexadécylphénol $C^{16}H^{33}.C^6H^4.OH$ fusible à 77,5° et bouillant à 260-261°, sous la pression de 16 millimètres. L'acide nitrique fournit un dérivé mononitré $C^{16}H^{33}.C^6H^4.AzO^2$ fusible à 35-36° et, qui réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, se transforme en *amido*hexadécylbenzine $C^{16}H^{33}.C^6H^4.AzH^2$; cette substance bout sans se décomposer à 254-255° sous la pression de 14 millimètres et fond à 53°.

Octadécylbenzine $C^{18}H^{37}.C^6H^5$. — On obtient cette substance en partant d'iodure d'octadécyle, de benzine iodée et de sodium.

L'iodure d'octadécyle se prépare de la manière suivante; on fait passer de l'acide iodhydrique à travers l'alcool octadécylique, maintenu en fusion au bain-marie; après saturation, on laisse reposer un jour et on purifie l'iodure par cristallisation dans l'alcool. Il fond à 33°,5.

Pour réaliser la synthèse de l'hydrocarbure aromatique, on étend l'iodure avec de la benzine, on ajoute un excès de benzine iodée et de sodium et on chauffe légèrement. On chauffe ensuite à 150° au bain d'huile pour éliminer la benzine; on traite par l'alcool pour détruire l'excès de sodium et par l'eau pour dissoudre l'iodure de sodium qui a pris naissance. On reprend par l'éther, on évapore le dissolvant et on rectifie dans le vide. Le rendement en hydrocarbure atteint 80 0/0 du rendement théorique. Ce corps cristallise en lamelles argentines, incolores, sans odeur ni saveur, fusibles à 36° et bouillant à 249° sous la pression de 15 millimètres.

Le brome agit énergiquement sur l'hydrocarbure à froid avec dégagement d'acide bromhydrique. Traité par plusieurs fois son poids d'acide sulfurique fumant à 40-45°, l'hydrocarbure fournit un acide monosulfoné dont le sel sodique est absolument insoluble dans un excès de chlorure de sodium. Chauffé pendant 10 à 12 heures à 250-270° avec 8 parties d'hydrate de potassium, il se transforme presque quantitativement en *octadécylphénol* $C^{18}H^{37}.C^6H^4.OH$. Ce dernier, purifié par cristallisation dans l'alcool, se présente sous la forme de lamelles d'un blanc éclatant, fusibles à 84°, et distillant sans décomposition à 277° sous la pression de 15 millimètres.

L'octadécylbenzine est transformée par l'acide nitrique en un dérivé mononitré, qui est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique; le dérivé amidé formé fond à 61° et bout à 274°.

Hexyldiphénylméthane $CH(C^6H^{13})(C^6H^5)^2$. — On dissout 1 partie

de chlorure d'œnanthylidène $C^6H_{13}.CCl_3H$ (bouillant à $65-67^\circ$ sous la pression de 15 millimètres) dans 4 parties de benzine; on ajoute petit à petit 0,2 partie de chlorure d'aluminium, et on chauffe après deux jours de repos, vers 30° . On peut facilement isoler par les procédés connus l'hydrocarbure qui a pris naissance. C'est une masse lamellaire, fusible à 14° et bouillant à 193° sous la pression de 15 millimètres. L'hydrocarbure fournit un dérivé dinitré, qui, par réduction se transforme en hexyldiamidodiphénylméthane $CH(C^6H_{13})(C^6H_4AzH_2)_2$; ce dernier fournit par méthylation l'hexyl-tétraméthyldiamidodiphénylméthane fusible à $59,5^\circ$ et bouillant à $272-278^\circ$ sous la pression de 16 millimètres. On obtient cette même base en condensant l'œnanthol et la diméthylaniline en présence de chlorure de zinc. Si au mélange de chlorure d'heptylidène et de benzine on ajoute une quantité de chlorure d'aluminium plus grande que celle qui a été indiquée précédemment, il se forme principalement de l'heptylbenzine $C^7H_{15}C^6H_5$, qui bout à $108-110^\circ$ sous la pression de 10 millimètres.

En traitant un mélange de 1 partie de chlorure d'heptoyle et de 2-3 parties de benzine par 0,5 partie de chlorure d'aluminium, on obtient l'hexylphénylacétone $C^6H_{13}.CO.C^6H_5$, fusible à 17° et bouillant à 155° sous la pression de 15 millimètres. L'acétoxime correspondante $C^6H_{13}.C(AzOH).C^6H_5$ fusible à 55° , cristallise dans l'alcool en longues aiguilles groupées.

En condensant le chlorure d'heptoyle $C^6H_{13}.COCl$ bouillant à 145° avec de la diméthylaniline et du chlorure de zinc (1), il se forme une base fusible à $72,5^\circ$ et bouillant à 278° sous la pression de 15 millimètres. A côté de cette base, on obtient de l'hexyl-diméthylamidophénylacétone $C^6H_{13}.CO.C^6H_4.Az(CH_3)_2$, fusible à $48,5^\circ$ et bouillant à 190° sous la pression de 20 millimètres. Cette acétone, traitée par l'hydroxylamine, fournit une acétoxime $C^6H_{13}C(AzOH).C^6H_4Az(CH_3)_2$, qui cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes d'un blanc d'argent, fusibles à $99,5^\circ$. G. DE B.

Sur le quatrième monobromophénol et sur un deuxième monobromobenzène; E. FETTICA (*D. ch. G.*, t. 12, p. 2632). — L'auteur a décrit, il y a trois ans, un quatrième monobromophénol. Hand vient de contester l'existence d'un pareil composé, considérant le produit ainsi désigné comme du parabromophénol impur, rendu incristallisable par la présence

(1) Ces corps ont déjà été obtenus par M. AUGER (*Bull. Soc. Chim.*, t. 42, p. 862, et t. 43, p. 44).

d'une trace d'eau. L'auteur expose les soins minutieux qu'il a pris pour dessécher son produit : contact avec le chlorure de calcium sec, séjour prolongé en présence de l'acide sulfurique et de l'anhydride phosphorique ; Hand a négligé une précaution essentielle, c'est de faire couler le brome au moyen d'un entonnoir à robinet à tube capillaire afin d'empêcher la température de la réaction de s'élever au-dessus de 20°.

D'après l'auteur, on obtiendrait, grâce à ce tour de main, une *deuxième monobromobenzine*, en faisant arriver 160 grammes de brome sur un mélange de 80 grammes de benzine, 50 grammes d'alcool et 13 grammes de phosphore amorphe. Le liquide résultant de cette réaction, lavé à la soude et à l'eau, puis séché, distille, sans qu'il passe de bromure d'éthyle, entre 66 et 70° et serait une *monobromobenzine-benzine* (C^6H^5Br)². C^6H^6 , qui se transformerait par une seconde distillation en un composé $C^6H^5Br \cdot C^6H^6$, bouillant à 74-76° ; ce dernier fournirait la *nouvelle benzine monobromée* distillant à 62°, tandis que la benzine monobromée ordinaire distille à 154°.

J. M.

Sur la combinaison de l'aldéhyde nitrobenzoïque avec les hydrocarbures ; O. TSCHACHER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2463). — Tandis que les aldéhydes de la série grasse peuvent, en présence de l'acide sulfurique, se combiner aux hydrocarbures aromatiques, les aldéhydes contenant C^6H^5 sont absolument sans action. Il n'en est plus de même quand ces aldéhydes aromatiques sont nitrées.

L'aldéhyde m.-nitrobenzoïque, entre autres, donne avec la benzine le m.-nitrotriphénylméthane, fusible à 90° ; avec le toluène, le m.-nitrophényldicrésylméthane, corps facilement cristallisable.

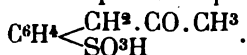
L'auteur continue ses recherches.

CH. C.

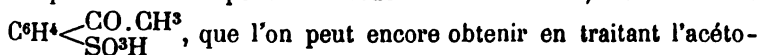
Action de l'acide sulfurique sur les acétones aromatiques ; K. KREKELER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2623). — L'auteur continue les recherches qu'il a entreprises sur ce sujet (*Bull.*, t. 46, p. 701).

En chauffant légèrement l'acétone $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CO \cdot CH^3$ avec deux volumes d'acide sulfurique concentré, puis, laissant la réaction s'achever d'elle-même, on obtient un acide passant avec la vapeur d'eau. On en fait le sel de plomb que l'on transforme en sel de sodium. Ce dernier, traité par le perchlorure de phosphore, donne un corps fusible à 92°. C'est le chlorure de l'acide $C^6H^5 \cdot CH^2SO^2H$. Dans la réaction primitive, il s'est formé de l'acide acétique en quantité notable. Lorsque, dans l'action de l'acide sulfurique

concentré sur l'acétone, on n'élève que très lentement la température, ou bien lorsqu'on met l'acétone en contact avec de l'acide fumant pendant quelques minutes à peine, on obtient l'acide



L'acétophénone, chauffée au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré pendant douze heures environ, donne l'acide

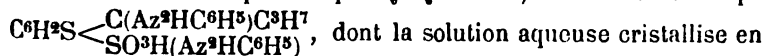


phénone (1^{re}) par l'acide sulfurique fumant (4^{re}). On refroidit d'abord énergiquement, puis on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la couleur rouge de la masse passe au gris verdâtre. On transforme l'acide en sel de plomb, qui se purifie aisément par des cristallisations dans l'alcool étendu.

L'acide libre attire l'humidité. Ses solutions dans l'eau ou dans l'acide sulfurique possèdent une couleur jaune verdâtre. Traité en solution concentrée par la phénylhydrazine libre, il donne, à la température du bain-marie, un précipité qui s'augmente par le refroidissement. C'est le corps $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{C}(\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5)\text{CH}^3 \\ \text{SO}^3\text{H}(\text{Az}^2\text{C}^6\text{H}^5) \end{array}$, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Il se colore à l'air. Traité par l'eau de baryte, il donne 2 molécules de phénylhydrazine et le sel $(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{SO}^3 \end{array})^2 \text{Ba}$.

Acide isobutyrothiénonesulfonique $\text{C}^4\text{H}^2\text{S} \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{SO}^3\text{H} \end{array}$. —

Cet acide s'obtient en partant de l'isobutyrothiénone et suivant la méthode indiquée pour la préparation de l'acide acétophénonesulfonique. Son sel de baryum, coloré en jaune, est très soluble dans l'eau. Traité par la phénylhydrazine, il donne le corps



belles lames, douées d'un vif éclat.

CH. G.

Sur l'introduction du groupe carboxyle dans les hydrocarbures aromatiques; E. LELLMANN et O. BONHÖFFER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3231). — En faisant agir le chlorure de diphenylurée (C^6H^5)²Az.COCl sur la benzine, le toluène ou le m.-xylène, en présence de chlorure d'aluminium, il se forme des dérivés de la diphenylamine, par exemple $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{AzCO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$, qui sont scindés sous pression par l'acide chlorhydrique en diphenylamine et un acide correspondant à l'hydrocarbure employé. Le toluène fournit l'acide *paratoluique*;

le xylène l'acide tylique $C^6H^2(CH^3)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(CO^2H)_{(4)}$. Le paraxylène n'agit pas sur le chlorure de diphenylurée. Il paraît donc que le radical $(C^6H^5)_2AzCO$ ne peut occuper dans la molécule que la position para par rapport à CH^3 .

G. DE B.

Sur les acides cumidiques; E. SCHNAPPAUFF (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2508). — Jannasch a décrit sous ce nom un acide bibasique obtenu par l'action de l'acide azotique étendu sur le diitol (*Buff.*, t. 18, p. 275).

L'auteur a repris cette étude et a obtenu un mélange de deux acides bibasiques, que l'on peut séparer par cristallisation de leurs éthers diméthylliques dans l'alcool méthylique bouillant.

On obtient d'abord de gros cristaux fusibles à 114° ; puis un second éther fusible à 76° dont on peut encore préparer directement l'acide par l'action de l'éther chlorocarbonique et de l'amalgamé de sodium sur le m.-xylène dibromé.

Par saponification, on obtient l'acide α : $C^6H^2.CH^3_{(1)}.CH^3_{(3)}.CO^2H_{(4)}$, cristallisant en fines aiguilles fondant au-dessus de 820° ; le sel de baryum cristallise avec $1,5H^2O$.

L'éther diméthyllique fusible à 114° bout à 297° et donne par saponification l'acide β : $C^6H^2.CH^3_{(1)}.CH^3_{(4)}.CO^2H_{(2)}$, en beaux prismes à six pans. Le sel de baryum cristallise en tables superposées contenant $2,5H^2O$.

L'auteur a vérifié ces formules de constitution en traitant les sels de baryum par un excès de chaux vive, et recueillant les xylènes ainsi formés.

CH. C.

Sur un acide créosolcarbonique; H. WENDE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2324). — Le créosol employé provenait du goudron de hêtre et bouillait à $219-224^\circ$.

50 grammes de créosol sont introduits dans une cornue surmontée d'un réfrigérant ascendant; et additionnés de 4 grammes de sodium que l'on ajoute par petites portions; on fait passer constamment au sein de la masse un courant d'acide carbonique. Le mélange s'échauffe spontanément; cependant il est nécessaire de chauffer de temps en temps pour activer la réaction. Lorsque le sodium a complètement disparu, on laisse refroidir, et le produit brut fortement coloré est saturé par l'acide chlorhydrique. On sépare ainsi une huile foncée; qui contient le nouvel acide et un excès de créosol. Cette huile est traitée par une lessive de soude,

puis agitée avec de l'éther qui s'empare du créosol libre; on met ensuite l'acide en liberté en neutralisant le produit restant par l'acide chlorhydrique; on reprend par l'éther et on obtient ainsi l'acide sous forme de cristaux, qu'on purifie par des dissolutions et des cristallisations successives dans un mélange de chloroforme et de benzine ou de ligroïne.

L'acide créosolcarbonique $C^6H^2(CH^3)_{(4)}(OCH^3)_{(3)}(OH)_{(4)}(CO^2H)_{(3)}$ cristallise en aiguilles réunies en groupements rayonnés, qui fondent à 180-182° et se subliment sans altération à une température plus élevée; presque insoluble dans la benzine et l'éther de pétrole, il est assez soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme et très soluble dans l'eau. Le perchlorure de fer colore en bleu foncé ses solutions aqueuses.

Sel ammoniacal $C^6H^3O^4.AzH^4$. — On le prépare facilement en évaporant la dissolution de l'acide dans la solution ammoniacale aqueuse; le *sel de potassium* $C^6H^3O^4.K$, en mélangeant une solution éthérée de l'acide avec une solution alcoolique concentrée de potasse; le *sel de baryum* $(C^6H^3O^4)^2Ba$ en faisant digérer au bain-marie une solution aqueuse d'acide avec du carbonate de baryum. Les *sels de plomb* et de *cuiivre* sont pulvérulents.

Éther méthylique $C^6H^2(CH^3)(OCH^3)(OH)(COOCH^3)$. — On l'obtient en saturant d'acide chlorhydrique gazeux une dissolution de l'acide dans l'alcool méthylique absolu. Il est en petits cristaux incolores fondant à 92°; ses solutions donnent avec le perchlorure de fer une coloration bleu vert.

Éther éthylique $C^6H^2(CH^3)(OCH^3)(OH)(COOC^2H^5)$. — On le prépare comme le précédent, en remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool éthylique; il est en petites aiguilles ou en prismes fusibles à 77°.

b. c.

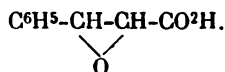
Sur l'acide phénylglycidique de Plöchl; E. EBLENMEYER junior (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2576). — Dans l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'acide hippurique en présence d'anhydride acétique, Plöchl a obtenu un corps $C^{32}H^{24}Az^2O^5$ qu'il regarde comme l'anhydride d'un acide benzoylimidocinnamique, acide représenté par la formule

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - CH \\ CO^2H - CH \end{array} \rangle Az - CO - C^6H^5,$$

et que l'on peut obtenir en traitant l'anhydride par les acides étendus et bouillants.

Par l'action des alcalis ou des acides minéraux concentrés sur

cet acide, on obtient un isomère de l'acide phényl-oxyacrylique qui serait, suivant Plöchl, l'acide phényl-glycidique



Cet acide constitue, au dire de l'auteur, l'acide phénylpyruvique. Cette note n'est qu'une prise de date pour permettre à l'auteur de continuer ses recherches.

CH. C.

Action de l'éther imidocarbonique sur les combinaisons aromatiques orthodérivées; T. SANDMEYER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2650). — Ce travail fait suite aux recherches précédemment publiées (*D. ch. G.*, t. 19, p. 866).

On traite par deux molécules d'éther imidocarbonique $\text{Az=H=C(OC}^2\text{H}^5)^2$ un mélange de 1 molécule d'orthotoluylènediamine et de 1 molécule du chlorhydrate de la même base. La masse s'échauffe et il se précipite bientôt une huile qui ne tarde pas à cristalliser. On dissout le produit dans la soude et on le précipite par l'acide carbonique. On répète cette opération à plusieurs reprises, et finalement on obtient par cristallisation un corps fusible à 163°, l'éthoxyméthényltoluylènediamine $\text{C}^7\text{H}^6\text{<}\begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{Az} \end{smallmatrix}\text{COC}^2\text{H}^5$; cette base donne des sels solubles dans l'eau. Elle se dissout dans la potasse et la soude : l'acide carbonique la précipite de ces deux solutions.

Chauffée à 140° avec de l'acide chlorhydrique, elle donne du chlorure d'éthyle et l'oxyméthényltoluylènediamine en aiguilles fusibles à 216°. Le chlorhydrate de cette base est décomposable par l'eau.

On obtient le même corps en fondant molécules égales de toluylènediamine et d'urée. Il faut en conclure que les corps renfermant Az=COH et AzH-CO ne peuvent exister que sous une seule forme.

On obtient l'éthoxyméthénylphénylènediamine en dissolvant dans 40 grammes d'eau 2 grammes d'orthophénylènediamine et 3 grammes de son chlorhydrate, et traitant par 5 grammes d'éther : on obtient des lamelles brillantes, fusibles à 160°, que l'acide chlorhydrique convertit en un corps identique à l'orthophénylèneurée, fusible à 305°.

L'amidophénol réagit sur l'éther imidocarbonique de la même façon que les diamines.

En traitant 6 grammes de chlorhydrate d'o.-amidophénol par

5 grammes d'éther, on obtient du sel ammoniac et une huile qui, distillée d'abord dans la vapeur d'eau, est reprise par l'éther. La solution étherée est rectifiée, et l'on recueille entre 225-230° le composé $C^6H^4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ Az \end{smallmatrix} CO.C^2H^5$, que l'acide chlorhydrique transforme en oxyméthénylamidophénol, fusible dans l'eau et cristallisant en prismes rouges assez altérables.

L'acide éthoxyméthényldianthranilique s'obtient en traitant dans un verre de Bohême 6 grammes d'acide ortho-amidobenzoïque par 4 grammes d'éther. On obtient des aiguilles microscopiques, fusibles à 223°, constituant le composé $C^2H^5OC \begin{smallmatrix} AzC^6H^4COOH \\ \diagup \diagdown \\ AzHC^6H^4COOH \end{smallmatrix}$; ce corps ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique, les lessives de soude l'altèrent. L'ammoniaque, au contraire, le dissout, et cette solution, traitée par l'azotate d'argent, donne le corps $C^{17}H^{15}O^3Az^2Ag$.

CH. C.

Contribution à l'étude des carbodiimides aromatiques; A. HUHN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2404). — L'auteur a étudié quelques-uns de ces composés qui n'avaient pas encore été préparés.

α -Carbodinaptylimide $\alpha-C \begin{smallmatrix} AzC^{10}H^7 \\ \diagup \diagdown \\ AzC^{10}H^7 \end{smallmatrix}$. — On chauffe au réfrigérant ascendant l' α -dinaptylsulfo-urée bien pure en présence d'un excès d'oxyde de mercure et de benzine séchée sur le sodium.

La solution filtrée et séchée se prend par évaporation en une masse opaque que l'on traite par l'éther de pétrole. La solution, évaporée et reprise par un mélange de benzine et d'éther, donne de grands cristaux en prismes pyramidés fusibles à 93-94°.

Cette imide, dissoute dans l'alcool chaud et concentré et additionnée d'eau jusqu'à trouble persistant à froid, donne l' α -dinaptylurée fondant à 270°.

Par l'action de l'hydrogène sulfuré, on obtient l' α -dinaptylsulfo-urée fusible à 196°.

Le sulfure de carbone, après cinq heures de chauffe à 200°, la transforme en sulfocyanate de naptyle fusible à 58°.

β -Carbodinaptylimide. — Ce produit s'obtient et se purifie comme le précédent : il forme des cristaux blancs, fusibles à 145-146°.

L'alcool étendu le transforme en β -dinaptylurée fusible à 293°.

L'hydrogène sulfuré ne réagit qu'à 150° (en présence du cumène bouillant). La solution cuménique abandonne un corps cristallisé en grandes tables : c'est la β -dinaptylsulfo-urée fondant à 193°.

Le sulfure de carbone à 200° donne un sulfocyanate de naphthyle fusible à 61-62°.

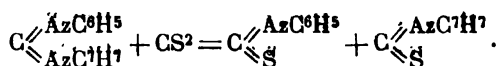
Carbophényl-p.-crésylimide $C \begin{smallmatrix} \text{AzC}^6\text{H}^5 \\ \text{AzC}^7\text{H}^7 \end{smallmatrix}$. — On traite la phényl-p.-crésylsulfo-urée par l'oxyde mercurique en présence de benzine bouillante. Par refroidissement, il se sépare de la phényl-p.-crésylurée, et la solution renferme un corps bouillant à 325-330° et constituant la carbophényl-p.-crésylimide, liquide mobile, faiblement jaunâtre, qui s'épaissit à la longue en donnant une masse vitreuse et compacte; d'où l'on peut régénérer le liquide primitif par une simple distillation.

L'alcool étendu transforme cette imide en phényl-p.-crésylurée fusible à 211°.

L'hydrogène sulfuré, en présence du toluène bouillant donne la phényl-p.-crésylsulfo-urée fondant à 135°.

Le sulfure de carbone produit, en réagissant sur cette imide, deux corps bouillant, l'un à 220-225°, l'autre à 235-240°. Celui-ci fond à 26° comme le sulfocyanate de crésyle. En mélangeant la portion 220-225° avec la p.-tolidine, ou la portion 235-240° avec l'aniline, on obtient le même corps : la phényl-p.-crésylsulfo-urée.

L'action du sulfure de carbone sur la carbophényl-p.-crésylimide peut donc se formuler ainsi :



L'aniline réagit sur cette même imide en donnant la diphenyl-p.-crésylguanidine $C \begin{smallmatrix} \text{AzHC}^6\text{H}^5 \\ \text{AzC}^6\text{H}^5 \\ \text{AzHC}^7\text{H}^7 \end{smallmatrix}$, dont le chloroplatinate forme une poudre rouge, peu soluble dans l'eau bouillante.

Carbophénylorthocrésylimide. — Elle s'obtient comme l'imide précédente, et en possède les principales propriétés. Elle bout à 320-325°.

L'alcool étendu la transforme en phényl-o.-crésylurée fusible à 212°.

L'hydrogène sulfuré donne la phényl-o.-crésylsulfo-urée. Le sulfure de carbone la transforme en un mélange de sulfocyanates. Enfin l'orthotolidine en contact avec cette imide donne naissance

à la diorthocrésylphénylguanidine $C \begin{smallmatrix} \text{AzHC}^7\text{H}^7 \\ \text{AzC}^7\text{H}^7 \\ \text{AzHC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, fusible à 112° et donnant un chloroplatinate cristallisant en tables jaunes orangés.

L'auteur termine son travail par l'étude des deux guanidines suivantes :

1° Diphényl-p.-crésylguanidine symétrique $C \begin{matrix} \swarrow \text{AzHC}^6\text{H}^5 \\ \text{AzC}^6\text{H}^7 \\ \searrow \text{AzHC}^6\text{H}^5 \end{matrix}$, obtenue par l'action de la p.-toluidine sur la sulfocarbamilide en présence d'oxyde de plomb. Elle fond à 120-121° et se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et la benzine. Son chloroplatinate est amorphe.

2° Phényldiorthocrésylguanidine symétrique $C \begin{matrix} \swarrow \text{AzHC}^7\text{H}^7 \\ \text{AzC}^6\text{H}^5 \\ \searrow \text{AzHC}^7\text{H}^7 \end{matrix}$, fusible à 102°. Elle se dissout dans tous les solvants organiques, surtout à chaud. Son chloroplatinate est en tables d'un jaune orangé possédant un vif éclat. CH. C.

Action de la chaleur sur quelques séries substituées de la série aromatique. A. BARN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1765). — V. Mertz et W. Welth ont observé, il y a dix-sept ans (*Bull.*, t. 13, p. 165) que la diphénylurée soumise à la distillation sèche se décompose en grande partie, et fournit entre autres produits de notables quantités de triphénylguanidine.

Hentschel (*J. f. pr. Ch.*, t. 27, p. 500) a contesté ce résultat. Il prétend que la diphénylurée distille sans altération et, par suite, ne fournit pas trace de triphénylguanidine.

Dans le but d'élucider cette question, l'auteur a chauffé une certaine quantité de diphénylurée dans une cornue à feu nu à 255°. Après quelques minutes, on observait un dégagement très net d'acide carbonique, indice certain de la décomposition du produit, et, après quelques instants, on recueillit une certaine quantité d'aniline.

Si, dans les mêmes conditions, on maintient pendant quelques heures la diphénylurée à 237°, on constate que, pour 100 parties du produit mises en expérience, il reste 24 parties de diphénylurée non altérée, et qu'il s'est formé 4 parties d'aniline et 56 parties de triphénylguanidine.

La triphénylguanidine a été caractérisée par son point de fusion et par l'analyse de son chloroplatinate.

La décomposition de la diphénylurée est aussi nette et s'effectue dans des proportions très voisines de celles qu'on vient de donner, soit qu'on opère dans une atmosphère de vapeur d'eau ou d'acide carbonique, soit même qu'on chauffe en vase clos.

Diparatolylurée. — Ce corps, placé dans les mêmes conditions

que le précédent, subit une décomposition tout à fait comparable. C'est ainsi que 100 parties de diparatolylurée ont fourni 30 parties de *paratoluidine*, 31 parties de *triparatolylguanidine*, et 15 parties d'urée inaltérée.

Diorthotolylurée. — Ce composé se comporte lui aussi d'une manière analogue; cependant le résultat n'est pas aussi net. La présence de l'orthotoluidine a bien été mise en évidence, mais on n'a pas pu isoler la *triorthotolylguanidine*. P. C.

Action des iodures alcooliques sur la dibenzyl-sulfo-urée; C. REIMARUS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2348). —

I. *Iodure de méthyle*. — Le mélange de sulfo-urée et d'iodure de méthyle est chauffé dans un appareil à reflux pendant deux à trois heures à 100°. Le produit de la réaction est une matière visqueuse qu'on reprend par une grande quantité d'eau, dans laquelle elle se dissout presque totalement.

Le carbonate de sodium précipite de cette dissolution une huile insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther : c'est la méthylsulfobenzylimidobenzylcarbamine $\text{CH}^3\text{S.C}(\text{AzHC}^7\text{H}^7)(\text{AzC}^7\text{H}^7)$.

Le sulfate $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{Az}^2\text{S.H}^2\text{SO}^4$ cristallise en fines aiguilles solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 145°.

Le chlorhydrate $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{Az}^2\text{S.HCl}$ est en grandes tables rhombiques fusibles à 125°.

Le chlorplatinate $(\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{Az}^2\text{S})^2\text{H}^2\text{PtCl}^6$ cristallise en prismes carrés.

L'iodhydrate $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{Az}^2\text{S.HI}$ prend naissance quand on abandonne pendant longtemps à la température ordinaire le mélange d'iodure de méthyle et de sulfo-urée. Il est en octaèdres fondant à 99°.

II. *Iodure d'éthyle*. — On opère comme avec l'iodure de méthyle, et on obtient l'éthylsulfobenzylimidobenzylcarbylamine, $\text{C}^2\text{H}^5\text{S.C}(\text{AzHC}^7\text{H}^7)(\text{AzC}^7\text{H}^7)$. Cette base cristallise en prismes monocliniques fusibles à 93°, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

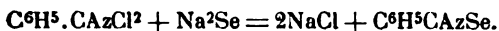
Le sulfate $\text{C}^{17}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{S.H}^2\text{SO}^4$ est en grandes tables rhombiques; le chlorplatinate $(\text{C}^{17}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{S})^2\text{H}^2\text{PtCl}^6$ est en aiguilles.

III. Les iodures de *propyle* et d'*amyle* se comportent d'une manière analogue et donnent des bases homologues de celles qu'on vient de décrire. P. C.

Sur le séléniocyanure de phényle et la diphenyl-sélénio-urée; H. STOLTE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2350). —

Séléniocyanure de phényle. — On le prépare par double décom-

position, en mettant en présence du sélénure de sodium et du dichlorocyanure de phényle, qui réagissent suivant l'équation :



La réaction est très vive et il est nécessaire d'opérer en solution étherée.

Ce corps est solide, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther ; il ne peut être fondu ou distillé sans décomposition.

Diphénylsélénio-urée. — Pour la préparer, on ajoute de l'aniline à une solution étherée de chlorocyanure de phényle. La masse s'échauffe et donne bientôt naissance à un précipité cristallin, qu'on fait cristalliser dans l'alcool ; la réaction est la suivante :



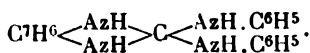
Ce corps est en cristaux fusibles à 186° et sublimables sans décomposition.

P. C.

Sur la benzylamine ; Th. CURTIUS et G. LEDERER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2462). — En chauffant à 130° un mélange d'aldéhyde benzoïque et de glycolle, il se produit un dégagement tumultueux d'acide carbonique. On entraîne l'aldéhyde en excès par un courant de vapeur d'eau. Le résidu rendu alcalin est de nouveau distillé dans la vapeur d'eau. On obtient ainsi une huile qui possède toutes les propriétés de la benzylamine. Le rendement est considérable.

CH. C.

Sur les produits de condensation des orthodiamines avec les carbodimides ; C. DAHM et K. GASIOWSKI (*D. ch. G.*, t. 19, p. 305). — *Carboortho-crésylènediphényltétramine.* — On chauffe à 130-140° des quantités équimoléculaires d'o.-crésylènediamine et de carbodiphénylimide. Au bout de quatre heures, la masse brune est devenue jaunâtre ; on verse dans une capsule et on ajoute de l'éther, qui détermine la solidification du produit. On filtre à la trompe et on reprend par la benzine ; par le refroidissement de la solution saturée à chaud, il se sépare des aiguilles incolores, fusibles à 161°, constituées par la *carbo-orthocrésylènediphényltétramine*, qui a pour formule de structure



Ce corps se décompose par la distillation sèche ; il se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther, plus difficilement dans la benzine. Il est doué de propriétés basiques bien accentuées, ses

sels sont stables dans l'air sec, mais se colorent rapidement en rouge dans l'air humide.

Le chlorhydrate cristallise en belles aiguilles blanches, fusibles à 173-174°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Sa formule est $2C^{20}H^{20}Az^4 \cdot 3HCl$.

Le sulfato $C^{20}H^{20}Az^4 \cdot H^2SO^4$ cristallise par le refroidissement de ses solutions saturées à chaud, en lamelles blanches, solubles à chaud dans les dissolvants usuels.

Carbo-orthocrésyléniédiparacrésyltétramine. — On l'obtient comme le corps précédent, en remplaçant l'aniline par la paratoluidine. Elle forme des aiguilles incolores, fusibles à 196°, très peu solubles dans la benzine bouillante.

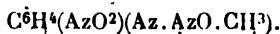
Le chlorhydrate est stable à l'air. Il cristallise en fines aiguilles blanches, fusibles à 143°, déliquescentes, et peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré.

G. DE B.

Sur les nitrosamines; O. FISCHER et E. HURP
(D. ch. G., t. 19, p. 2991). *p.-nitrosométhylaniline*



On dissout 1 partie de méthylphénylnitrosamine dans 2 parties d'éther, on mélange ensuite avec 4 parties d'alcool saturé d'acide chlorhydrique. La dissolution se colore immédiatement en orange foncé. Au bout de quelque temps, il se produit une réaction violente et il se sépare de petites aiguilles jaunes, qui déterminent la solidification du liquide; on filtre à la trompe, on lave avec un mélange d'éther et d'alcool. Ce corps est constitué par le chlorhydrate du dérivé nitrosé; il n'est stable qu'à l'état de pureté parfaite; sa dissolution noircit et se décompose entièrement au bout de peu de jours. La dissolution aqueuse du sel est précipitée par le carbonate de sodium; il se forme des lamelles ou des prismes verts à reflets bleu d'acier, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, fusibles à 118°; à une température plus élevée, le produit se décompose vivement. La soude caustique bouillante le scinde en *p.-nitrosophénol* et en *monométhylaniline*. Une dissolution acide de *p.-nitrosométhylaniline*, traitée par le nitrite de sodium, fournit des flocons jaunâtres de *p.-nitrosophénylméthylnitrosamine* $C^6H^4(Az.AzO.CH^3)(AzO)$. Ce corps fond à 101°; oxydé avec précaution par l'acide nitrique ($D = 1,3$), il se transforme en *p.-nitrophénylméthylnitrosamine*



On peut également obtenir la *p.-nitrosométhylaniline* directe-

ment en partant de méthylaniline, et opérant en dissolution alcoolique; toutefois, la majeure partie de l'amine se transforme en p.-nitrosophénylméthylnitrosamine.

P.-nitroso-éthylaniline. — On la prépare comme le dérivé méthylique correspondant; on obtient des lamelles vertes, fusibles à 78°. Le chlorure stanneux la transforme en *mono-éthylparaphénylènediamine* $C^6H^4(AH^2)(AzH.C^2H^5)$, qui constitue une huile épaisse, bouillant à 270°; son chlorhydrate cristallise en magnifiques lamelles incolores. La soude bouillante scinde le dérivé nitrosé en nitrosophénol (70 0/0 du rendement théorique) et en éthylamine (80 0/0 du rendement théorique).

P.-nitroso-éthylorthotoluidine. — Cristallise dans la benzine en lamelles vertes, à reflets bleus, fusibles à 140°.

P.-nitrosodiphénylamine. — Le chlorhydrate cristallise en lamelles brunes à éclat bronzé; l'eau le décompose en donnant la base sous la forme d'une poudre brune, fusible à 113°. Ce corps est soluble en rouge dans l'acide sulfurique concentré. En chauffant, le liquide devient violet. Le chlorhydrate est anhydre et a pour formule $C^{12}H^{10}Az^2O.HCl$. La soude scinde le produit en p.-nitrosophénol et en aniline.

Q. DE P.

Sur les hydrazoïnes; H. CORNELIUS et B. HOLKA (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2239). — Les aldéhydes donnent avec l'hydrazobenzol des produits de condensation cristallisés pour lesquels les auteurs proposent le nom générique d'*hydrazoïnes*.

Le premier représentant de ce groupe de combinaisons est la *benzhydrazoïne*.

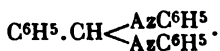
Pour préparer ce corps, on mélange 1 molécule d'hydrazobenzol avec un peu plus de 1 molécule d'aldéhyde benzoïque et on chauffe le tout au bain d'huile à 120-150° jusqu'au moment où une goutte se concrète immédiatement au contact de l'eau glacée.

On entraîne alors l'aldéhyde en excès par un courant de vapeur d'eau, et on dissout le produit restant dans l'alcool bouillant.

La solution alcoolique est additionnée d'eau jusqu'à ce qu'il se produise un léger trouble, et, par refroidissement, la *benzhydrazoïne* se dépose en belles feuilles, brillantes, brunes. Par cristallisation lente dans l'alcool, on l'obtient en longues aiguilles fondant à 55°.

La *benzhydrazoïne* résulte de l'union de 1 molécule d'hydrazobenzol et de 1 molécule d'aldéhyde benzoïque, avec élimination

de 1 molécule d'eau. Sa formule de constitution est la suivante :



Les auteurs ont déjà préparé la série suivante d'hydrazoïnes dont ils publieront plus tard l'étude complète :

Orthonitrobenzhydrazoïne. — Tables d'un rouge jaunâtre fusibles à 66°.

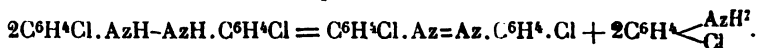
Métaméthylbenzhydrazoïne. — Aiguilles d'un jaune rougeâtre, restant longtemps en surfusion, fondant à 64°.

Ortho-oxybenzhydrazoïne. — Tables brun jaune fondant à 68°.

Orthonitrocinnamylhydrazoïne. — Cristaux jaune clair fondant à 69°.

Furfurhydrazoïne. — Fines aiguilles fondant à 59°. P. C.

Sur l'azobenzine et l'hydrazobenzine monochlorées; K. HEUMANN et E. MENTHA (D. ch. G., t. 19, p. 1686). — On sait, d'après les recherches de Calm et Heumann, que la p.-dichlorhydrazobenzine ne fournit pas de dérivé du diphenyle sous l'influence des acides bouillants, mais se scinde en azobenzine dichlorée et en p.-chloraniline



Les auteurs ont cherché à étendre cette réaction à l'hydrazobenzine monochlorée.

P.-chlorazobenzine $\text{C}^6\text{H}^5-\text{Az}=\text{Az}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{Cl}$. — Pour préparer cette substance, on dissout 100 grammes de p.-amido-azobenzine dans 2 litres d'eau additionnée de 220 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement, on ajoute peu à peu 20 grammes de nitrite de soude en dissolution aqueuse concentrée. On laisse reposer pendant quelque temps, puis on ajoute la liqueur acide goutte à goutte à une dissolution bouillante de 40 grammes de chlorure cuivreux dans 360 centimètres cubes d'HCl; on fait bouillir pendant quelque temps et on filtre. On fait bouillir le précipité insoluble avec de l'acide chlorhydrique, pour éliminer l'amido-azobenzine inattaquée, et avec de la soude caustique pour extraire le phénol; le résidu est purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant en présence de noir animal.

La p.-chlorazobenzine cristallise en lamelles d'un brun jaune, douées d'éclat adamantin, fusibles à 88-89°; elle se sublime en belles aiguilles à une température élevée; elle est soluble dans l'alcool à chaud, ainsi que dans l'éther et dans la benzène. Le ren-

dement, en partant d'amido-azobenzine, n'est que de 38 0/0 du rendement théorique.

La p.-chlorazobenzine, chauffée légèrement avec de l'acide sulfurique fumant, fournit un acide sulfoné, fusible à 148°.

L'acide nitrique fournit des aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 132°,5, constituées par un dérivé nitré.

Monochlorhydrazobenzine. — On dissout la p.-chlorazobenzine dans de l'alcool, on ajoute de l'ammoniaque et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le liquide brun est ensuite additionné d'eau jusqu'à trouble permanent; par le refroidissement, il se dépose de belles aiguilles blanches, fusibles à 89-90°, constituées par la p.-chlorhydrazobenzine. Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il s'oxyde à l'air assez facilement surtout en solution. Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, il se scinde très nettement en p.-chlorazobenzine et en p.-chloraniline. Il se comporte donc comme le dérivé dichloré.

Il suit de ces recherches que la formation de dérivés du diphényle, en partant de corps hydrazoïques, ne peut avoir lieu que si la position para, par rapport à Az=Az est libre. G. DE B.

Sur les dérivés de l'azobenzine parachlorée; E. MENTHA et K. HEUMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2970). —

Chlorodiamidodiphényle $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^3\text{Cl.AzH}^2 \end{array}$. — On peut transformer di-

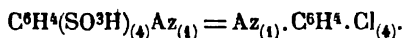
rectement la p.-chlorazobenzine en un dérivé du diphényle en opérant de la manière suivante :

On dissout l'azobenzine chlorée dans l'alcool, et on fait digérer la liqueur à froid avec du chlorure stanneux et quelques gouttes d'acide sulfurique. On laisse reposer pendant quelques heures, on chasse l'alcool, on met en suspension dans l'eau et on traite par l'hydrogène sulfuré; on filtre, on ajoute de la soude et on épuise par l'éther; on évapore, on reprend par l'acide chlorhydrique et on purifie le chlorhydrate par cristallisation. La base libre, précipitée par l'ammoniaque, est en flocons jaunes, qui s'oxydent rapidement à l'air en se résinifiant. Elle n'a pu être obtenue en cristaux.

P.-nitrochlorazobenzine $\text{AzO}_2 \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{Az} \\ (4) \end{array} = \text{Az} \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{Cl} \\ (4) \end{array}$. — On ajoute 1 partie de chlorazobenzine à 15 parties d'acide nitrique fumant; on précipite par l'eau et on purifie par cristallisation dans l'alcool en présence de noir animal. Ce corps cristallise en fines aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 132°,5, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide acétique et dans l'alcool bouil-

lant. Le chlorure stanneux le scinde en p.-chloraniline et en p.-phénylènediamine.

Acide p.-chlorazobenzinemonosulfonique



On chauffe à 60-70° 4 grammes de chlorazobenzine avec 90 grammes d'acide sulfurique fumant à 10 0/0 SO^3 , jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve entièrement dans l'eau; on ajoute une petite quantité d'eau; on filtre et on purifie le dérivé sulfoné par cristallisation dans l'eau; on obtient de belles aiguilles brunes, fusibles à 148°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le chlorure stanneux le scinde en acide sulfanilique et en aniline p.-chlorée.

Son sel sodique est anhydre; il cristallise en lamelles nacrées, orangées, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. Le sel de baryum forme des aiguilles brillantes, couleur de chair, qui ont pour formule $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{Cl}^2(\text{SO}^3)^2\text{Ba}$.

Le *sulfochlorure* $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Az}^2\text{Cl}.\text{SO}^2\text{Cl}$, obtenu par l'action de PCl^5 sur le sel sodique à une température supérieure à celle de l'eau bouillante, cristallise dans l'éther en beaux prismes brillants de couleur rouge, fusibles à 130°, que l'eau bouillante décompose en régénérant l'acide libre.

P.-chlorazobenzinesulfamide $\text{Cl}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}=\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{SO}^2\text{AzH}^2$.

— On dissout le sulfochlorure dans l'éther et on fait passer un courant de gaz ammoniac sec à travers le liquide; on évapore l'éther et on purifie le produit par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des prismes d'un jaune brun, fusibles à 211°, insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'alcool et dans l'éther.

G. DE B.

Sur le cyano-azobenzol et l'acide azobenzol-p.-carbonique; E. MENTHA et K. HEUMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3022). — *Cyano-azobenzine* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}=\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CAz}$. — On ajoute goutte à goutte le corps diazoïque dérivant de 40 grammes de chlorhydrate d'amido-azobenzine à une dissolution chauffée à 90° et renfermant 100 grammes de sulfate de cuivre et 112 grammes de cyanure de potassium dans 600 centimètres cubes d'eau. Le précipité qui prend naissance est lavé, desséché sur des plaques poreuses et purifié par sublimation; finalement, le produit sublimé est cristallisé dans la benzine. Ainsi préparé, le nitrile se présente sous la forme de courtes aiguilles brunes, fusibles à 100-101°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Acide azobenzine-p.-carbonique $C^6H^5Az = Az - C^6H^4.CO^2H$. —

Le nitrile décrit précédemment est soumis à une ébullition de trois heures avec de la potasse caustique moyennement concentrée. Il se dégage de l'ammoniaque; on filtre: par le refroidissement il se dépose des lamelles brillantes, jaunes, constituées par le sel de potassium; en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution du sel de potassium, on obtient l'acide libre sous la forme d'un précipité qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient de longs prismes d'un jaune brun, doués d'un bel éclat adamantin, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Ce corps diffère des autres acides carbonés par la facilité avec laquelle il cristallise, ainsi que tous ses sels. Il se décompose sans fondre à 210° . Chauffé au rouge avec de la chaux, il fournit un corps se sublimant en longues aiguilles jaunes, fusibles à $170-171^\circ$, et constitué probablement par l'azophénylène $C^{12}H^8Az^2$.

Le sel potassique cristallise en aiguilles anhydres, d'un jaune brun clair, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel de baryum est anhydre et peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool.

G. DE B.

Sur l'azotoluène monochloré; E. MENTHA (*D. ch.*, G., t. 10, p. 3026). — On dissout $4^r,5$ d'amido-p.-azotoluène $(AzH^2)_{(3)}(CH^3)_{(3)}C^6H^3.Az_{(1)} = Az_{(1)}.C^6H^4.CH^3_{(4)}$ dans 200 grammes d'eau et 150 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. On ajoute à la liqueur une dissolution de 5 grammes de chlorure cuivreux dans 45 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe à 90° et on ajoute goutte à goutte en agitant une dissolution de $2^r,5$ de nitrite de sodium dans 25 centimètres cubes d'eau. On filtre le précipité qui prend naissance, on purifie par des traitements successifs à l'acide chlorhydrique et à la soude caustique, et on fait cristalliser le produit dans l'alcool.

Le monochlorazotoluène cristallise en belles lamelles brunes, fusibles à 97° . Il est soluble dans l'éther, l'alcool et la benzine et ressemble beaucoup à la p.-monochlorazobenzine. Le sulfure d'ammonium le transforme en un dérivé hydrazoïque blanc. L'acide sulfurique fumant et l'acide nitrique agissent sur le chloro-azotoluène comme sur le dérivé benzinique. Le rendement en chloro-azotoluène est de 19 0/0 du rendement théorique. G. DE B.

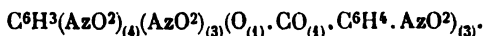
Sur les benzoynitrophénols et leurs produits de décomposition; G. NEUMANN (*D. ch. G.*, t. 10, p. 2979). — *Benzoilmétanitrophénol*. — Ce corps, préparé

comme les dérivés correspondants de l'ortho et de la parasérie, cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 95°, solubles à chaud dans l'éther de pétrole et dans les dissolvants usuels.

Nitrobenzoylmétanitrophénol $C^6H^4.AzO^2_{(3)}.O_{(1)}.CO_{(1)}.C^6H^4.AzO^2_{(3)}$.

— On l'obtient en chauffant le corps précédent avec de l'acide nitrique ($D=1,48$). Il fond à 129° et est scindé par la potasse alcoolique en métanitrophénol et en acide métanitrobenzoïque.

Nitrobenzoyldinitrophénol

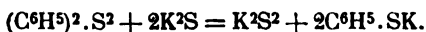


On traite le benzoylmétanitrophénol comme il a été dit dans le mémoire précédent pour l'ortho et le para-dérivé. On obtient des aiguilles fusibles à 149°, peu solubles dans les dissolvants usuels, que la potasse scinde en acide métanitrobenzoïque et en dinitrophénol, fusible à 134°,5.

Action d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique sur le benzoylmétanitrophénol. — Le benzoylmétanitrophénol, traité par un excès d'acide nitrique ($D=1,51$), additionné ensuite d'acide sulfurique concentré et chauffé légèrement, fournit de la *trinitro-résorcine*, fusible à 174°,5. Il se dégage en même temps de grandes quantités de bioxyde d'azote.

G. DE B.

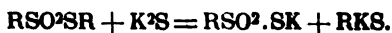
Action du monosulfure de potassium sur les disulfures alcooliques et sur les éthers des acides thiosulfoniques; R. OTTO et A. RESSING (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3129). — En chauffant des disulfures alcooliques avec du K^2S en solution alcoolique, on obtient du disulfure de potassium et le mercaptide correspondant au disulfure alcoolique employé:



On décante la couche supérieure, qui renferme le mercaptide; on ajoute de l'acide chlorhydrique et on entraîne le phénylmercaptan par un courant de vapeur d'eau. Cette réaction est générale; elle s'applique aussi bien aux disulfures aromatiques qu'aux composés correspondants de la série grasse.

L'action du disulfure de potassium sur les disulfures alcooliques est nulle; en effet, ce corps n'a qu'une très faible tendance à se transformer en polysulfure.

On sait que les corps du type RSO^2RS , traités par la potasse, fournissent R^2S^2 et RSO^2K . Le K^2S agit d'après l'équation suivante :



Ainsi, le *thiobenzinesulfonate de phényle* fournit, avec le sulfure de potassium, du sulphydrate de phényle et du thiosulfonate de potassium.

G. DE B.

Sur la non-existence de l'acide phénylsulfine-acétique de Claësson; R. OTTO (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3138). — L'auteur conteste l'existence de l'acide *phénylsulfine-acétique*. Il admet que le corps obtenu par Claësson n'est qu'un mélange de quantités équimoléculaires d'acide thiophénylglycolique et d'acide phénylsulfone-acétique. Nous renvoyons pour la discussion des expériences au mémoire original.

G. DE B.

Sur un acide disulfoné de la sulfobenzide; R. OTTO et A. RESSING (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3124). —

Acide sulfobenzidedisulfonique $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{SO}_3\text{H} \\ \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (3) \end{matrix}$. — On chauffe

pendant vingt-quatre heures à 150-160° 300 grammes de sulfobenzide avec 340 grammes de chlorhydrate sulfurique. On transforme en sel de plomb et on prépare l'acide libre par l'hydrogène sulfuré; exposé sous une cloche avec de l'acide sulfurique, l'acide sulfoné se prend en une masse jaunâtre, cristalline, radiée, déliquescente, insoluble dans l'éther et la benzine.

Le sel de potassium renferme 1 molécule d'eau de cristallisation et cristallise dans l'alcool en petites lamelles brillantes.

Sel de sodium $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{SO}_2(\text{SO}_3\text{Na})^2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Lamelles soyeuses, très solubles dans l'eau.

Sel de calcium : $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{SO}_2(\text{SO}_3)^2\text{Ca} + 6,5\text{H}_2\text{O}$.

Sel de baryum : $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{SO}_2(\text{SO}_3)^2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$.

Ces deux sels sont solubles dans l'eau. On a préparé également un sel de cuivre, renfermant $3,5\text{H}_2\text{O}$ et un sel de plomb $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{SO}_2)(\text{SO}_3)^2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Chlorure $\text{SO}_2(\text{C}^6\text{H}^4\text{SO}_2\text{Cl})^2$. Lamelles d'aspect gras, solubles dans l'alcool et dans la benzine, insolubles dans l'eau et dans l'éther, fusibles à 175-176°.

Sulfamide $\text{SO}_2(\text{C}^6\text{H}^4\text{SO}_2\text{AzH}_2)^2$. Aiguilles blanches, fusibles à 242°.

Anilide. Lamelles blanches, fusibles à 212°.

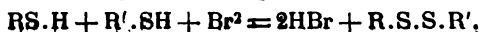
Éther éthylique $\text{SO}_2(\text{C}^6\text{H}^4\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5)^2$. — Se forme en petite quantité lorsqu'on fait réagir des quantités équivalentes de chlorure et d'éthylate sodique en solution dans l'alcool bouillant. L'éther cristallise en arborescences analogues à celles de la glace, et fond à 81-82°. L'alcool bouillant le scinde en ses composants.

Diphénylsulfone $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \end{matrix} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ — On chauffe pendant trente heures à 200° l'acide disulfoné avec de la benzine en présence d'anhydride phosphorique. Il se forme une grande quantité de résine. Par des cristallisations répétées dans l'alcool, on obtient de petits cristaux fusibles à $102-103^\circ$, qui paraissent constituer la sulfone cherchée.

Les auteurs ont cherché, sans y réussir, à obtenir un dérivé trisulfoné de la sulfobenzide. Les agents les plus énergiques ne fournissent que le dérivé disulfoné.

G. DE B.

Sur la synthèse de disulfures alcooliques mixtes; R. OTTO et A. REISSING (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3182). — Les auteurs obtiennent des disulfures mixtes, renfermant deux radicaux alcooliques différents, par l'action du brome sur un mélange équimoléculaire des mercaptans correspondants



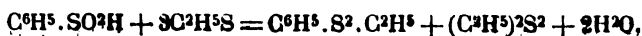
La réaction a été appliquée aux corps suivants :

Disulfure de phényl-p-crésyle $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_7$. — On dissout des quantités équimoléculaires de sulfhydrate de phényle et de p-crésylmercaptan dans 10 volumes d'éther, et on ajoute, en refroidissant, 2 atomes de brome. On traite par la potasse pour éliminer l'acide bromhydrique et les mercaptans non entrés en réaction; on décante, on évapore l'éther, et on expose le liquide sous une cloche en présence d'acide sulfurique. Le résidu est constitué par le disulfure de phénylcrésyle. C'est une huile épaisse, jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant de HCl et de SO_4Na_2 et ne distille pas avec la vapeur d'eau.

Disulfure d'éthylamyle $\text{C}^2\text{H}_5\cdot\text{S}_2\cdot\text{C}^5\text{H}_{11}$. — On le prépare comme le corps précédent. L'action du brome est beaucoup plus énergique. Le produit brut est soumis à la distillation fractionnée par la vapeur d'eau. Le corps obtenu est liquide, doué d'une odeur pénétrante d'oignon, et se décompose par la distillation sèche.

Disulfure d'éthylphényle $\text{C}^2\text{H}_5\cdot\text{S}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. — Ce corps est liquide et distille difficilement avec la vapeur d'eau.

Les disulfures alcooliques mixtes peuvent également être obtenus en faisant agir les acides sulfiniques sur les mercaptans. Par exemple, l'acide phénylsulfinique et l'éthylmercaptan réagissent de la manière suivante :

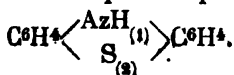


L'opération s'exécute en vase clos à 100°, en dissolution alcoolique. On traite le liquide par la soude caustique, on épuise par l'éther, et on distille avec la vapeur d'eau; le résidu non volatil est le disulfure mixte pur. Le rendement est presque théorique.

Action de l'éthylmercaptan sur l'oxysulfure de phényle. — On chauffe en vase clos, à 110-120°, 4^{gr},2 d'oxysulfure et 3^{gr},7 d'éthylmercaptan. On distille avec la vapeur d'eau. Il passe du disulfure d'éthyle. Quant au résidu, il est constitué par le disulfure d'éthylphényle. En même temps, il se forme une certaine quantité de disulfure de phényle.

G. DE B.

Nouvelle synthèse de la thiodiphénylamine; A. BERNTHSEN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3255). — En chauffant pendant trente heures, à 220-240°, des quantités équimoléculaires d'o.-amidophénylmercaptan $C^6H^4(AzH^2)(SH)$ (obtenu par le soufre et l'acétanilide) et de pyrocatechine, il se forme de l'eau, de l'hydrogène sulfuré et une petite quantité de thiodiphénylamine. Cette réaction prouve que cette dernière substance est un dérivé diortho



G. DE B.

Sur un nouvel acide nitronaphtaline-β-sulfonique; P.-T. CLÈVE (*D. ch. G.* t. 19, p. 2179). — En nitrant le sel de sodium de l'acide naphthaline-β-sulfonique, transformant en sels de baryum et épuisant par l'eau bouillante, on obtient dans les premiers lavages et dans les derniers les sels de baryum des acides que l'auteur avait précédemment désignés par les lettres β et θ.

Le sel de baryum du nouvel acide se trouve dans les fractions intermédiaires. On transforme en sel de potassium qui, par le perchlorure de phosphore, donne un chlorure que l'on fait cristalliser dans la benzine et l'acide acétique, afin de le séparer du chlorure de l'acide β. On obtient finalement de petites aiguilles jaune pâle fusibles à 140°, qui, traitées par l'eau bouillante, donnent l'acide γ en masse jaune facilement soluble, qui peut dégager l'acide carbonique des carbonates.

Le sel de potassium est en aiguilles fines et flexibles, peu solubles; celui de sodium en petites aiguilles assez solubles.

Le sel de baryum se sépare de sa solution bouillante en aiguilles jaunes renfermant $(C^{10}H^6AzO^3SO^3)^2Ba + 3H^2O$; à 100°, il perd $2H^2O$.

Le sel de plomb cristallise avec $3H^2O$.

L'éther éthylique fond à $114^{\circ},5$; il cristallise en aiguilles jaunâtres, peu solubles dans l'alcool froid.

Le chlorure $C^{10}H^6AzO^3SO^2Cl$, bien purifié, est en aiguilles fusibles à 140° , et peu solubles dans l'acide acétique cristallisable; l'amide est en aiguilles fondant à 225° .

L'acide γ -amidonaphtalinesulfonique $C^{10}H^6AzH^2SO^3H$ s'obtient par réduction de l'acide nitré au moyen du sulfate ferreux. Son sel de sodium est en petites houppes très solubles.

Le chlorure de l'acide γ -nitronaphtalinesulfonique, traité par un excès de perchlorure de phosphore, donne une dichloronaphtaline fusible à 61° , identique avec celle que l'on obtient au moyen du chlorure de l'acide θ . Deux des acides nitronaphtaline β -sulfoniques donnent donc la même dichloronaphtaline. Il en résulte que, dans l'un des deux cas, il s'est produit une transposition moléculaire.

CH. C.

Sur la thio- β -dinaphtylamine et ses dérivés; Ch. RIS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2240). — De même qu'on prépare la thianiline, la thioparatoluidine et la thiodiphénylamine par l'action du soufre sur les bases correspondantes, de même on obtient la thio- β -dinaphtylamine quand on fait réagir le soufre sur la β -dinaphtylamine.

Préparation. — On prend 10 parties de β -dinaphtylamine et 2,4 parties de soufre qu'on chauffe ensemble à 250° ; le soufre fond et se dissout dans l'amine qui se colore en jaune vert très intense; il se fait un abondant dégagement de H^2S . Après dix heures, l'opération est terminée et on laisse refroidir.

La masse fondue, grise, cristalline, est pulvérisée, mélangée avec du cuivre en poudre, puis traitée par un grand excès de benzine bouillante. Le produit se dépose en cristaux parfaitement exempts de soufre, qu'on purifie par des cristallisations répétées.

Les chiffres fournis par les analyses concordent bien avec ceux qui correspondent à la formule. Le rendement est très bon.

Propriétés. — La thio- β -dinaphtylamine $C^{10}H^6\begin{smallmatrix} AzH \\ S \end{smallmatrix}C^{10}H^6$ est soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, l'acide acétique et le cumène; elle brunit vers 232° et fond à 236° . Si l'on chauffe davantage, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et le produit se carbonise complètement. Les acides étendus sont sans action. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur violette. Une trace d'acide nitrique communique aux solutions du corps sulfuré une coloration bleue qui persiste à l'ébullition.

Picrate de thiodinaphtylamine $C^{10}H^8AzS, 2C^6H^2(AzO^2)^3OH$. — On l'obtient en mélangeant les solutions benzéniques chaudes des deux corps ; il cristallise par refroidissement en aiguilles jaunes, fusibles à 256° .

β -Dinaphtylcarbazon $\begin{matrix} C^{10}H^8 \\ | \\ C^{10}H^8 \end{matrix} \rangle AzH$. — On chauffe dans une cornue 1 partie de thiodinaphtylamine et 2 parties de poudre de cuivre ; dès la fonte du corps sulfuré, le cuivre noircit ; bientôt une huile colorée distille, qui se concrète en refroidissant et se prend en une masse vitreuse rouge jaune. Le produit de la distillation représente 50 0/0 du poids du corps sulfuré mis en réaction. On le dissout dans la benzine qui le laisse déposer en aiguilles légèrement colorées, qu'on purifie par des cristallisations répétées.

Le *β -dinaphtylcarbazon* est en aiguilles prismatiques incolores, fondant à 170° , peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther et la benzine, insolubles dans l'éther de pétrole. Toutes les dissolutions de ce corps, et surtout les solutions alcooliques, présentent une fluorescence bleu violet d'une intensité remarquable.

Picrate de dinaphtylcarbazon $\begin{matrix} C^{10}H^8 \\ | \\ C^{10}H^8 \end{matrix} \rangle AzHC^6H^2(AzO^2)^3OH$. — Aiguilles cristallines, fusibles à 221° .

Acétyl- β -dinaphtylcarbazon $\begin{matrix} C^{10}H^8 \\ | \\ C^{10}H^8 \end{matrix} \rangle AzC^2H^3O$. — On l'obtient en chauffant dans un appareil à reflux, pendant plusieurs heures, le dinaphtylcarbazon avec un excès d'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium anhydre. Le produit de la réaction est fortement coloré ; on le dissout dans la benzine et on le décolore par l'ébullition avec du charbon animal ; enfin, on le purifie par plusieurs cristallisations. Il est en aiguilles incolores, peu solubles dans l'éther et dans l'alcool, assez solubles dans la benzine chaude. Il fond à 149° .

Oxy- β -dinaphtylamine $C^{10}H^8 \begin{matrix} AzH \\ | \\ O \end{matrix} C^{10}H^8$. — On la prépare facilement ainsi : la thio- β -dinaphtylamine est chauffée en vase clos, pendant deux à trois heures, à $250-280^\circ$. Le produit, fortement coloré et poreux, est purifié par des cristallisations répétées dans la benzine. On obtient, d'une part, une matière résineuse formée de produits de condensation, qu'on n'a pas étudiée, et, d'autre part, l'*oxy- β -dinaphtylamine* fondant à 301° . Ce corps se présente sous la forme d'une poudre cristalline jaune citron. Il ne peut être distillé sans altération. Peu soluble dans l'éther, l'alcool

et l'acide acétique, il l'est davantage dans la benzine bouillante et surtout dans le cumène. Il ne forme pas combinaison avec l'acide picrique.

Acétyloxy-β-naphtylamine $C^{10}H^6 \begin{matrix} \text{Az} - C^2H^3O \\ \text{O} \end{matrix} > C^{10}H^6$. — On chauffe

la base en solution cuminique avec un excès de chlorure d'acétyle dans un appareil à reflux; quand la réaction est terminée, on ajoute un grand excès d'eau, on neutralise par la soude et on purifie le produit par cristallisation dans l'éther de pétrole. Point de fusion : 235°.

P. G.

Recherches sur le β-naphtoquinone; TH. ZINCKE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2493). — Il est facile d'introduire 1 ou 2 atomes de chlore ou de brome dans le noyau quinonique de la β-naphtoquinone,

La soude étendue transforme à froid le monodérivé en dérivé de l'oxy-α-naphtoquinone et le didérivé en un *acide oxycarbonique*, transformation comparable à celle de la phénanthraquinone en acide phénylèneglycolique.

Monobromo-β-naphtoquinone $C^{10}H^5 \begin{matrix} O\alpha \\ O\beta \\ Br\beta \end{matrix}$. — Ce composé prend

naissance par l'action du brome sur la β-naphtoquinone dissoute dans l'acide acétique; il forme des aiguilles rouge brun ou des cristaux prismatiques, assez solubles à chaud dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique, fusibles à 177-178°, et se sublimant sans se décomposer.

Sous l'influence de la potasse ou de la soude étendue, il donne, après addition d'acide, la bromoxy-α-naphtoquinone, fusible à 196°, de Merz et Baltzer, et sous l'influence de l'amalgame de sodium l'oxynaphtoquinone ordinaire. Il donne également des combinaisons avec l'ammoniaque et l'aniline.

La *dibromo-β-naphtoquinone*, $C^{10}H^4 \begin{matrix} O\alpha\beta \\ Br\alpha\beta \end{matrix}$, s'obtient par l'action du brome sur une solution acétique du composé précédent, ou sur l'α-amido-β-naphtol, pourvu que le brome soit exempt de chlore.

Elle cristallise dans la benzine ou l'acide acétique chaud en tables rouges, fusibles à 172-174°, et donne avec l'ammoniaque et l'aniline les mêmes dérivés que la monobromoquinone précédente.

Monochloro-β-naphtoquinone $C^{10}H^5 \begin{matrix} O\alpha \\ O\beta \\ Cl\beta \end{matrix}$. — Pour la préparer,

on fait arriver un courant de chlore sec dans une dissolution de

β -naphtoquinone dans 10 volumes d'acide acétique, jusqu'à ce qu'une substance solide commence à se déposer. En ajoutant de l'eau, on détermine la précipitation d'aiguilles rouges de chloroquinone, mélangées de cristaux blancs qui paraissent constituer un produit d'addition.

La *chloro- β -naphtoquinone* se présente en aiguilles rouges, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine et le chloroforme, fusibles à 172°.

Les alcalis étendus la transforment en chloroxy- α -naphtoquinone ordinaire, et l'acide sulfureux en *monochloro- β -naphtohydroquinone*, longues aiguilles incolores, solubles dans l'eau chaude et fusibles à 116-117°.

En réagissant sur ce corps, l'ammoniaque et l'aniline ne donnent pas des dérivés de la β -naphtoquinone qui ne sont pas stables, mais des dérivés de l' α -naphtoquinone.

L'imide $C^{10}H^4$ $\left\{ \begin{array}{l} O\alpha \\ OH\beta \\ Cl\beta \\ AzH\alpha \end{array} \right.$ se produit sous l'influence de l'ammoniaque

alcoolique. Elle cristallise en paillettes douées d'un éclat métallique, fusibles vers 260°, peu solubles dans l'alcool et l'acide acétique, et se colorant en violet par la soude.

L'anilide $C^{10}H^4$ $\left\{ \begin{array}{l} O\alpha \\ OH\beta \\ Cl\beta \\ Az.C^6H^5\alpha \end{array} \right.$ s'obtient d'une manière analogue et

fond à 258°.

Dichloro- β -naphtoquinone $C^{10}H^4$ $\left\{ \begin{array}{l} O\alpha\beta \\ Cl\alpha\beta \end{array} \right.$. — Ce composé peut s'obtenir directement au moyen de la β -naphtoquinone, ou mieux au moyen de l' α -amido- β -naphтол. Pour cela, on fait arriver un courant de chlore dans de l'acide acétique tenant en suspension cette dernière substance, jusqu'à ce que celle-ci se soit dissoute.

La *dichloro- β -naphtoquinone* se présente en longues aiguilles minces ou en petites tables clinorhombiques rouge brun, assez solubles dans le chloroforme, fusibles à 184° et sublimes. Elle donne, avec l'ammoniaque et l'aniline, l'imide et l'anilide décrites ci-dessus. Réduite par l'acide sulfureux, elle donne la *dichloro- β -naphtohydroquinone*, aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, fusibles à 125°, et une substance fusible à 220°.

Agitées à froid avec de la soude étendue jusqu'à ce qu'elle se dissolve, puis traitées par l'acide chlorhydrique, elle donne une

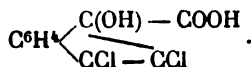
huile qui se solidifie et fond de 98-100°. C'est un acide bien caractérisé, ayant pour formule $C^{10}H^6Cl^2O^3 + H^2O$.

En dissolvant ce corps dans l'alcool méthylique et en faisant passer dans la solution un courant de gaz chlorhydrique, on obtient son *éther méthylique* $C^{10}H^5Cl^2O^2OCH^3$, paillettes incolores, fusibles à 137-138°, et facilement solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine; son *dérivé acétylé* fond à 75-76°.

Sous l'influence des alcalis, la dichloro- β -naphtoquinone fixe 1 molécule d'eau



et engendre l'acide précédent, dont la constitution doit être vraisemblablement représentée par la formule



Cet acide subit différentes transformations sous l'influence des alcalis et des acides. Quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique à 120°, il perd de l'acide chlorhydrique et donne un composé fusible à 224-225°.

La manière dont il se comporte vis-à-vis des alcalis rappelle celle du dérivé nitré de la β -anilide.

J. M.

Sur le pyrène; E. BAMBERGER et M. PHILIP (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3036). — Par oxydation de l'acide pyrénique, il se forme un *acide naphtalinetétracarbonique* $C^{14}H^8O^8$ (*Bull.*, t. 40, p. 767). Les auteurs ont cherché à établir la formule de structure de cet acide; d'après les résultats obtenus, l'acide naphtalinetétracarbonique renferme les $4CO^2H$ divisés en 2 paires de groupements ortho, ce qui est démontré par la formation d'un *dianhydride* et d'une *diimide*.

Dianhydride naphtalinetétracarbonique $C^{10}H^4(CO > O)_2$. — On chauffe lentement à 150-170° de l'acide naphtalinetétracarbonique; il se dégage exactement 2 molécules d'eau; le résidu est constitué par l'anhydride; on peut également l'obtenir par cristallisation de l'acide dans l'acide acétique cristallisable. L'anhydride se sublime à une haute température, sans fondre, en longues aiguilles d'un éclat vitreux. Il se combine très facilement à la résorcine en donnant une fluorescéine ressemblant, à s'y méprendre, à la fluorescéine phthalique.

En chauffant brusquement à 250° de l'acide naphtalinetétracarbonique, il se dégage de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique,

et on obtient des acides moins carboxylés à côté de 50 0/0 de dianhydride.

Diimide naphthalinetétracarbonique $C^{10}H^4(\text{CO} > \text{AzH})^2$. — On ajoute de l'ammoniaque au dianhydride; ce corps commence par se dissoudre; peu après la liqueur se trouble et il se dépose des lamelles chatoyantes, constituées par la *diimide*. Ce corps est peu soluble dans les dissolvants usuels, ne fond pas à 270° et se sublime en aiguilles jaunâtres à une température plus élevée. Le sel sodique est jaune et est décomposé par l'eau.

Par oxydation de la pyrène-acétone $C^{12}H^8(\text{CO})$, dérivant de l'acide pyrénique $C^{12}H^6(\text{CO})(\text{CO}^2\text{H})^2$ par perte de 2CO^2 , au moyen de permanganate de potassium, on obtient quantitativement un acide dicarbone $C^{10}H^6(\text{CO}^2\text{H})^2$, fusible à 265° et identique à l'acide naphthalique obtenu par Behr et van Dorp en partant d'acénaphène.

Il est probable que lorsqu'on connaîtra la formule de structure de l'acide naphthalique, on pourra en déduire celle de l'acide naphthalinetétracarbonique et, par suite, celle de l'acide pyrénique et du pyrène. C'est ce que les auteurs se proposent d'établir dans une communication ultérieure.

G. DE B.

Action de la potasse caustique sur le pyrrol bouillant; G. CIAMICIAN et M. DENNSTEDT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 173). — Les auteurs, en se basant sur ce que la potasse caustique se combine au pyrrol, fait découvert il y a longtemps déjà par Anderson, proposent la méthode suivante pour extraire le pyrrol de l'huile animale.

La fraction qui renferme le pyrrol est soumise à l'ébullition au réfrigérant à reflux avec un grand excès de potasse caustique, jusqu'à ce que la masse solide soit complètement fondue. On décante l'huile formée par les bases pyridiques et les hydrocarbures, et on pulvérise la masse; le produit est lavé à l'éther anhydre, et le mélange de potasse et de pyrrol potassé traité par l'eau; le pyrrol mis en liberté est entraîné par un courant de vapeur d'eau. Il bout à $130-131^\circ$.

Dans cette opération, la potasse ne saurait être remplacée par la soude.

G. DE B.

Sur quelques dérivés nitrés de la série du pyrrol; G. CIAMICIAN et P. SIEBER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1078). — *Action de l'acide nitrique fumant sur la pyrrolylédiméthylidiacétone.* — On ajoute peu à peu 3 grammes de diacétone finement

pulvérisée à 150 centimètres cubes d'acide nitrique fumant, fortement refroidi. On verse dans l'eau froide et on épuise par l'éther. On distille le dissolvant; il reste une huile qui ne tarde pas à se solidifier par le refroidissement. Le produit est purifié par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de longues aiguilles incolores, fusibles à 149° , constituées par la *mononitropyrrylènediméthylacétone* $C^8H^8Az^2O^4$. Ce produit est soluble dans l'éther, l'alcool et dans l'eau bouillante; il est doué de propriétés acides et se dissout facilement dans les carbonates alcalins.

Action de l'acide nitrique fumant sur l'acide α -carbopyrrolique.

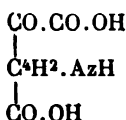
— On ajoute 5 grammes d'acide α -carbopyrrolique à 200 centimètres cubes d'acide nitrique fumant, refroidi à -18° . On verse dans l'eau et on épuise par l'éther; on évapore et on purifie par cristallisation dans l'eau. On obtient ainsi principalement du dinitropyrrrol, fusible à 152° ; les eaux mères renferment une petite quantité d'un dinitropyrrrol isomérique, fusible à 173° . En outre, il se forme, en nitrant l'acide α -carbopyrrolique, des corps huileux, incristallisables, qui n'ont pas été étudiés.

G. DE B.

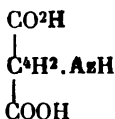
Action de l'anhydride acétique sur l'homopyrrol (méthylpyrrol); G. CIAMICIAN et P. SILBER (D. ch. G., t. 16, p. 1408). — L'huile animale renferme des homologues supérieurs du pyrrol, que les auteurs ont isolés de la manière suivante: On traite le mélange de pyrrol et de ses homologues par la potasse caustique. Le pyrrol se combine plus facilement à la potasse que ses homologues supérieurs. En fractionnant le traitement, les pyrrols supérieurs s'accumulent dans les derniers produits. La masse fondue résultant du traitement est lavée plusieurs fois à l'éther et décomposée par l'eau; on obtient une huile fortement colorée, qu'on purifie par distillation avec la vapeur d'eau et par une série de distillations fractionnées. On recueille à part ce qui passe à $140-153^{\circ}$; ce produit renferme principalement de l'homopyrrol. Pour obtenir le dérivé acétylique, on chauffe au réfrigérant à reflux 25 grammes d'homopyrrol, 150 grammes d'anhydride acétique et 30 grammes d'acétate de sodium. On élimine l'excès d'anhydride acétique par distillation dans le vide, et on traite par la vapeur d'eau. Il passe une huile dont l'odeur rappelle celle de l'aldéhyde benzoïque et qui est constituée par l'acétylméthylpyrrol $C^4H^3(CH^3)(Az.C^2H^3O)$. Ce corps bout à $196-197^{\circ}$ et ne fournit pas de composé argentique. La partie non volatile avec la vapeur d'eau est acide; on la sature par le carbonate sodique et on épuise par l'éther; on évapore et on

soumet à la distillation fractionnée le résidu de l'évaporation ; le liquide distillé se solidifie en partie dans un mélange réfrigérant ; on filtre à la trompe et on purifie la matière solide par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de fines aiguilles incolores, fusibles à 85-86° et bouillant sans décomposition à 240°. Ce corps est soluble dans les dissolvants usuels ; le nitrate d'argent en présence de quelques gouttes d'ammoniaque fournit un dérivé argentique. D'après l'analyse et ses propriétés, il est constitué par la *méthylpyrrylméthylacétone* $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{AzH}$. Ce produit est très stable ; il résiste à chaud à une lessive de potasse.

Par oxydation de la *pyrrylènediméthylacétone*, les auteurs ont obtenu un *acide carbopyrrylglyoxylique*



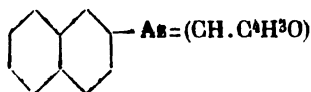
dont l'éther méthylique fond à 144-145°. Cet acide, fondu avec la potasse caustique, fournit de l'*acide pyrroldicarbonique*



dont l'éther méthylique fond à 132°.

Il est probable que la *méthylpyrrylacétone* donnera à l'oxydation des produits analogues. G. DE B.

Sur les matières colorantes dérivées du furfurel ;
H. SCHIFF (*D. ch. G.*, t. 19, p. 847). — Le furfurel et la β -naphthylamine s'unissent directement pour donner l'hydrate d'une base que l'auteur nomme β -furfuronaphtylène, et à laquelle il attribue la constitution suivante :



Ce corps cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, brillantes, fusibles à 85° ; son chlorhydrate cristallise en aiguilles ; ses solutions sont d'une belle couleur rouge carmin.

Le chlorhydrate dérivé du produit de condensation obtenu par la méthylaniline a pour formule $\text{HCl} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2 \cdot 2\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH}^2)\text{Az}$; il

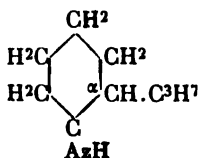
forme de magnifiques cristaux violets, fusibles à 94°, dont les solutions sont d'un rouge intense.

Quant aux bases aromatiques tertiaires, elles ne s'unissent au furfurol que sous l'influence des agents de condensation.

Le furfurol s'unit en outre aux sels d'aniline des acides aromatiques et à diverses amines aromatiques. Les produits obtenus sont doués d'éclat métallique et rappellent la fuchsine comme aspect. La couleur de leurs solutions alcooliques varie du rouge au violet bleu.

G. DE B.

Sur le pouvoir rotatoire des bases pipéridiques; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2584). — La figure ci-dessous, qui représente la constitution de l' α -propylpipéridine, montre que l'atome de carbone α , auquel le groupe C^3H^7 est lié, est un atome dissymétrique



Il en résulte, d'après l'hypothèse de Le Bel et Van'tHoff, que tous les dérivés α doivent pouvoir être dédoublés de la même façon; c'est, en effet, ce qui a lieu pour l' α -picécoline et l' α -éthylpipéridine. La variété droite de l' α -picécoline dévie de 21°,8.

Par contre, les dérivés β et γ de la pipéridine ne doivent pas être dédoublables; cela fait l'objet des recherches de l'auteur.

J. M.

Synthèse de la conicine active; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2578). — La synthèse de la conicine a été annoncée précédemment; ce mémoire a pour but d'établir l'identité complète de la base synthétique avec la base naturelle.

L' α -picoline employée pour ces recherches, purifiée par une méthode décrite par Lange (t. 40, p. 162), distillait à 128-129°. Elle fut chauffée en tubes scellés, pendant dix heures, entre 250-260°, avec de la paraldéhyde et transformée ainsi en α -allylpyridine. 1 kilogramme de picoline brute a fourni 380 grammes d' α -picoline et 45 grammes seulement d'allylpyridine.

Pour isoler cette dernière, on dissout en liqueur fortement acide les produits de la réaction, et on entraîne par distillation la matière huileuse non salifiée. Cela fait, on décompose le sel dissous

par un alcali et on distille de nouveau. L'allylpyridine entraînée par la vapeur d'eau, séchée sur la potasse et soumise à plusieurs fractionnements, est un liquide bouillant entre $187^{\circ},5 - 192^{\circ},5$, de densité $= 0,9595$ à 0° , fortement réfringent, peu soluble dans l'eau, et se colorant en rouge sous l'influence prolongée de la potasse. Son sel de platine $[C^3H^4(C^3H^5)AzHCl]^2PtCl_4$, peu soluble, cristallise dans une solution étendue en belles aiguilles fusibles à $185-186^{\circ}$. Son sel d'or se précipite à l'état d'huile, mais se solidifie instantanément en petites aiguilles fondant à $135-136^{\circ}$. Il en est de même de son sel d'iodure de cadmium. Son sel de mercure se précipite à l'état cristallin.

L'allylpyridine appartient à la série α , car quand on l'oxyde d'après la méthode de Weidel, on obtient de l'acide picolique fusible à 133° .

On la transforme en α -propylpipéridine en traitant par le sodium sa solution alcoolique portée à l'ébullition. Le rendement est presque quantitatif. Le chlorhydrate de la nouvelle base $C^8H^{17}Az$, cristallisé dans l'alcool, se présente en aiguilles blanches soyeuses et fond à $203-205^{\circ}$.

Cette base mise en liberté distille en majeure partie à $166-177^{\circ}$. Son odeur, sa solubilité dans l'eau, sa densité $= 0,8626$ sont celles de la conicine. Il en est ainsi de ses sels doubles de platine, d'or et d'iodure de cadmium.

Hofmann a découvert que la conicine naturelle se transforme en conyrine. La propylpipéridine se transforme de la même façon, mais la conyrine, obtenue dans ce cas, n'est pas fluorescente. La fluorescence de la conyrine tient à la présence d'une impureté; elle disparaît quand on prend soin de traiter la base par l'acide nitrique, pour enlever la conicine non transformée et d'en faire le sel de platine. La conyrine régénérée de ce sel n'est plus fluorescente. Du reste, la conyrine dérivée de l' α -propylpipéridine présente elle-même la fluorescence bleue quand elle n'est pas pure.

Les sels de platine des deux conyrines fondent à $159-160^{\circ}$, et possèdent les mêmes constantes cristallographiques. Les cristaux sont clinorhombiques et pour le sel dérivé de la conicine naturelle

$$a : b : c = 1,0614 : 1 : 1,5374.$$

Angle des axes $\beta = 87^{\circ} 8'$.

La conicine et l' α -pipéridine ont les mêmes propriétés physiologiques, et administrées à des cobayes du poids de 1 kilogramme, leur donnent la mort à la même dose, $0^{\text{gr}},076$ environ.

Il subsiste encore une différence entre ces deux bases : la conicine

cine est dextrogyre, tandis que la propylpipéridine est inactive. On pouvait donc supposer que cette dernière est formée de deux isomères actifs de sens contraire : c'est en effet ce qui a lieu.

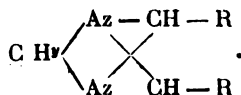
On ne peut réussir à séparer ces deux substances au moyen du *penicillium glaucum*, mais on y parvient facilement au moyen de l'acide tartrique. Si on sème quelques cristaux de tartrate droit de conicine dans une solution concentrée de *bitartrate d'α-propylpipéridine*, il se forme après quelques jours des petits cristaux dans la liqueur. Ces cristaux, purifiés et décomposés, donnent une base dextrogyre pour laquelle la déviation $\alpha_D = 13^\circ,87$ (dans un tube long de 1 décimètre), $\alpha_D = 13^\circ,79$ pour la conicine naturelle.

Conicine gauche. — Les eaux mères sirupeuses contiennent un mélange de la base dextrogyre et de la base lévogyre; on ne peut pas les séparer plus complètement par une nouvelle cristallisation; mais en traitant le mélange par l'iodure de cadmium, on obtient un sel double qui, après avoir été purifié, fournit, quand on le décompose, une base déviant de $3^\circ 30'$ à gauche, en présence de 5 0/0 d'alcool dans un tube de 1 décimètre; la conicine naturelle, dans les mêmes conditions, dévie de $3^\circ 10'$ à droite.

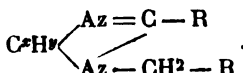
Ainsi se trouve réalisée, pour la première fois, la synthèse complète d'un alcaloïde.

J. M.

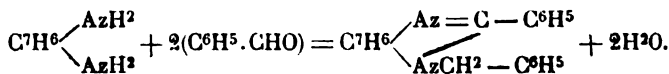
Sur la constitution des aldéhydines; O. HINSBERG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2025). — Ladenburg a attribué aux aldéhydines la constitution suivante :



L'auteur pense que la formule suivante est plus exacte :



A l'appui de cette opinion, il cite comme exemple la formation du *monobenzanhydrobenzylidiamidotoluène*, qu'il a effectuée en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur la *m.-p.-toluylènediamine*; il exprime ainsi cette réaction :



Pour cette préparation, on chauffe en vase clos à 160° pendant

six heures, 3 grammes de la base et 1^{er},3 de chlorure de benzoyle dissous dans 10 centimètres cubes de benzine. Il se forme une petite quantité de matières résineuses. Par un traitement approprié, on retire de la masse des cristaux qui, analysés, ont fourni des nombres correspondant à $C^{21}H^{18}Az^2$. C'est la formule du *monobenzanhydrobenzylamidotoluène*. Cette base se présente en grands prismes incolores, fusibles à 195°; elle se sublime en petites aiguilles incolores; elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool.

Son *chlorhydrate* renferme 1 molécule d'eau de cristallisation.

P. C.

Sur la tétrahdropicoline; A. LIPP (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2843). — Dans cette courte note, l'auteur annonce la formation d'une tétrahdropicoline, qui prend naissance dans la réaction de l'ammoniaque alcoolique sur la bromobutylméthylacétone.

L'ammoniaque alcoolique forme, avec l' ω -bromopropylméthylacétone, une base pyrrolique.

L'auteur étudie actuellement les deux nouvelles bases. w. æ.

Produits d'addition de la quinoléine; A. CLAUS et F. COLLISCHONN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2502). — *Bromure de propylquinoléine* $C^9H^7Az.C^3H^7Br + 2H^2O$. — Il s'obtient facilement en chauffant pendant cinq à six heures en tubes scellés, à la température de 90-100°, les deux composants en proportions théoriques, avec 10 0/0 d'alcool environ. Avec la quinoléine de synthèse, on obtient 80 0/0 du rendement théorique; avec celle du goudron, il se forme une quantité considérable d'une matière colorante violette.

Facilement soluble dans l'alcool et dans l'eau, cette substance cristallise en tables incolores enchevêtrées les unes dans les autres. $C^{12}H^{14}BrAz + 2H^2O$ fond à 66°, et $C^{12}H^{14}BrAz$, à 148°.

Elle donne avec le chloroforme la *combinaison moléculaire* $C^9H^7Az.C^3H^7Br + CHCl^3$, qui commence à se décomposer à 65° et a complètement perdu son chloroforme à 128-129°.

Iodure de propylquinoléine $C^9H^7Az.C^3H^7I$. — Dans l'alcool, il cristallise en petits cristaux jaunes, fusibles à 145°; dans l'eau, en belles tables jaune de succin, fusibles à 137-138°. Sa *combinaison avec le chloroforme* cristallise en prismes à quatre pans; elle commence à perdre le chloroforme à 92° et l'a complètement perdu à 142°.

Chlorure de propylquinoléine. — Il ne s'obtient pas directe-

ment, mais par l'action du chlorure d'argent sur le bromure précédent. Bien sec, il fond à 135°; sa *combinaison chloroformique* fond à 79° et se décompose de 110-115°.

Dibromure de bromure de propylquinoléine $C^9H^7Az.C^3H^7Br.Br^2$.

— Beaux cristaux tricliniques rouge grenat, fusibles à 93°, obtenus en traitant par le brome une solution aqueuse ou alcoolique du bromure de propylquinoléine. Ce corps ne forme pas de sel de platine.

Diiodure de bromure de propylquinoléine $C^9H^7Az.C^3H^7Br.I^2$.

— Aiguilles brunes, à reflet métallique, fondant à 60°, que l'on obtient en traitant le bromure de propylquinoléine en solution alcoolique par l'iode dissous dans une quantité suffisante d'éther.

Dichlorure de bromure de propylquinoléine. — Petits cristaux jaune de soufre, fusibles à 60°, qui se déposent, quand on fait passer un courant de chlore sec dans une solution chloroformique du bromure. Leur formule paraît être $C^9H^7Az.C^3H^7Cl.BrCl$.

Tétra-iodure de bromure de propylquinoléine $C^9H^7Az.C^3H^7Br.I^4$.

— Aiguilles noires, à reflets verts, fusibles à 49°.

Les auteurs décrivent encore un certain nombre d'autres composés analogues : bromures d'iodure, iodures d'iodure, chlorures d'iodure, etc. Tous ces corps se décomposent sous l'influence de la chaleur entre 150-200°.

J. M.

Nouvelle bromoquinoléine bromée dans le noyau pyridique; A. CLAUS et F. COLLISCHONN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2763). — Le *dibromure de bromure de propylquinoléine* se décompose en dérivés bromés du propane, en bromhydrate de quinoléine et en bromhydrate de monobromoquinoléine, quand on le chauffe pendant quelque temps à 170° d'abord, puis à 190°.

Si on soumet le produit de l'opération à la distillation, on obtient trois fractions principales : la première, passant de 70-75°, est formée de bromure de propyle; la deuxième, de 138-142°, de bromure de propylène; la troisième, de 160-200°, est un mélange de dérivés bromés du propane.

Le résidu de la distillation contient le bromhydrate de quinoléine et le *bromhydrate de la bromoquinoléine*. Ce dernier seul est dissocié par l'eau à l'ébullition : la bromoquinoléine mise en liberté est entraînée par la vapeur d'eau, et se trouve ainsi séparée des autres produits.

La *bromoquinoléine* est une huile légèrement jaune, dont l'odeur rappelle celle de la quinoléine et qui bout à 273-274°.

Son *bromhydrate* $C^9H^6BrAz.HBr$ se dissout dans l'acide acétique

bouillant et se dépose par refroidissement, tandis que le bromhydrate de quinoléine reste en dissolution. Il cristallise dans le chloroforme en prismes à quatre pans ressemblant à une enveloppe de lettre. Chauffé à 190°, il se sublime sans fondre.

Le *chlorhydrate* $C^9H^6BrAz.HCl$ cristallise et se sublime de la même façon. Le *sel de platine* précipité de la solution alcoolique de celui-ci se présente sous la forme de fines aiguilles jaune orangé.

Le *nitrate* cristallise en prismes fusibles à 180°, et le *sulfate* en aiguilles fusibles à 182-183°; le *dichromate* $(C^9H^6BrAz)^2.H^2Cr^2O^7$ se dépose de sa solution chaude en prismes courts, fondant à 144-145°. La bromoquinoléine donne avec le nitrate d'argent un composé $(C^9H^6BrAz)^2AgAzO^3$ cristallisé en aiguilles disposées en faisceaux, et fusibles à 172-173°.

On obtient aussi la même dibromoquinoléine d'une manière plus simple en décomposant le *bromhydrate de dibromure de quinoléine* $C^9H^7Az.HBr.Br^2$. Ce composé se présente sous la forme de beaux cristaux rouge grenat, fondant à 88°. Il se précipite quand on traite une solution de quinoléine dans un mélange d'alcool et d'éther par le brome en solution étherée. On le prépare encore en faisant passer un courant d'acide bromhydrique dans une solution étherée de quinoléine, en recueillant le précipité, le dissolvant dans le chloroforme et ajoutant du brome. Le *chlorhydrate* correspondant à ce bromhydrate fond à 100-105°.

A la température de 180°, le bromhydrate se dédouble en acide bromhydrique et quinoléine bromée suivant l'équation



Dans ce composé, l'atome de brome est substitué dans le noyau pyridique, car la quinoléine bromée, sous l'influence oxydante du permanganate de potassium, se convertit en un *acide oxalylanthranilique* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO^2H \\ \text{AzH.CO.CO}^2H \end{smallmatrix}$, que Friedländer et Ostermayer ont déjà obtenu par oxydation du carbostyrile, et en un *acide bromé* dans le noyau pyridique. Cet acide $C^5H^2BrAz.(CO^2H)^2$ est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acétone. Il fond à 165° en dégageant de l'acide carbonique et se transforme en *acide bromonicotianique* correspondant, fusible à 183°.

L'atome de brome n'occupe pas la position α , car dans ce cas il devrait se transformer par *saponification* en carbostyrile comme l' α -chloroquinoléine de Friedländer; il occupe plutôt la position γ qui représente la position para. Cette bromoquinoléine

en effet, paraît avoir une grande analogie avec la parabromoquinoléine de La Coste, bien qu'il y ait quelques divergences dans la description de leurs chlorhydrates et de leurs bromhydrates.

J. M.

Synthèse d'un acide oxyquinoléine-carbonique :
E. LIPPMANN et **F. FLEISSNER** (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2467). — L'action du tétrachlorure de carbone sur l'oxyquinoléine en présence de la potasse peut se représenter par l'équation



D'après cela, quand on chauffe pendant douze heures au réfrigérant à reflux un mélange de 50 grammes d'oxyquinoléine et de 130 grammes de potasse dissoute dans l'alcool avec 60 grammes de CCl_4 , on obtient un *acide α -oxycinchonique*, isomère de celui que Weidel et Cobenzl ont préparé en fondant l'acide sulfocinchonique avec la potasse. On met cet acide en liberté en décomposant par l'ammoniaque son chlorhydrate purifié. Il se présente alors sous la forme d'une poudre composée de petits prismes brillants, ayant pour formule $C^{10}H^7AzO^3$, et fondant à 280° . Le rendement est de 20-25 0/0 de l'oxyquinoléine employée. Il se colore en vert par le $Fe^{2+}Cl^6$. Il est difficilement soluble dans les dissolvants usuels et se combine aux acides aussi bien qu'aux bases.

Son *sel d'argent* $C^{10}H^6AgAzO^3 + C^{10}H^7AzO^3$ est jaune citron; celui de *baryum* $C^{10}H^5BaAzO^3$ est en aiguilles capillaires blanches.

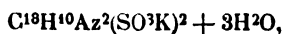
Sous l'influence oxydante du permanganate de potassium, il donne de l'*acide pyridinedicarbonique* fusible à $284-295^\circ$, tandis que l'acide de Weidel et Cobenzl fournit de l'*acide pyridinetri-carbonique*.

J. M.

Sur la β -diquinoléine; O. FISCHER et H. van LEE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2471). — *Iodoéthylate de β -diquinoléine* $C^{18}H^{12}Az^2.C^2H^5I$. — Aiguilles rouges, longues d'un centimètre, qui se forment quand on chauffe la base, sous pression, à $90-100^\circ$, avec un excès d'iodure d'éthyle.

Tétrabromure de β -diquinoléine $C^{18}H^{12}Az^2Br^4$. — Aiguilles fusibles à 192° , obtenues en traitant la base par le brome, tous deux en solution dans le chloroforme.

L'acide sulfurique fumant en excès transforme, à la température de 180° , cette base en *acide diquinoléinedisulfonique* dont le *sel de baryum* est cristallisé en aiguilles, et le *sel de potassium*



en prismes blancs brillants. L'éther précipite cet acide de sa solution aqueuse.

La β -diquinoléine, oxydée en solution acétique au moyen de l'acide chromique, se transforme en un *acide anaquinoléine-carbonique*, déjà décrit par l'auteur. Cet acide devient complètement incolore par cristallisation dans l'eau et fond à 248-249°. Son *chlorhydrate* se présente en groupes d'aiguilles étoilées, quand il cristallise rapidement, et en beaux prismes aplatis quand il se sépare lentement. Son *sel de platine* ne contient pas d'eau de cristallisation.

Oxydée par l'acide chromique en solution sulfurique (acide sulfurique étendu d'une partie d'eau), elle se transforme en *acide pyridylquinoléine-carbonique*, $C^{15}H^{10}Az^2O^2$. Pour purifier cet acide, on le précipite de sa solution alcaline par l'acide sulfurique étendu, et on décolore le précipité par le noir animal. Il fond à 271-273° en brunissant et en dégageant de l'acide carbonique.

Il donne un précipité vert clair avec l'acétate de cuivre, rouge avec les sels de cobalt, incolore avec le sulfate de magnésium, le chlorure mercurique et le nitrate d'argent.

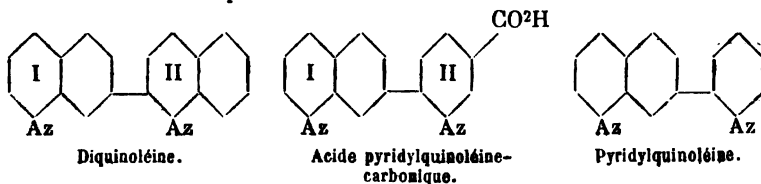
Ce dernier sel a pour formule $C^{15}H^9Az^2O^2Ag$; il se décompose quand on le chauffe en une huile épaisse qui se solidifie partiellement en prismes brillants dont le *sel de platine*



se présente en aiguilles jaunâtres groupées en barbes de plume.

Décomposé par l'hydrogène sulfuré, ce sel régénère la nouvelle base, $C^{14}H^{10}Az^2$, fusible à 104°, et qui peut être désignée sous le nom de *pyridylquinoléine*.

Les figures schématiques ci-dessous rendent compte de la constitution de ces composés :



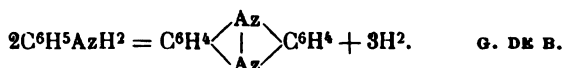
J. M.

Formation d'acridine; R. MEHLAU (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2451). — On mélange intimement 2-3 parties de chlorure de zinc avec 1 partie d'aniline, on ajoute 1-3 parties d'acide salicylique et on maintient le tout pendant quinze heures à la température de 260°. Le produit de l'opération, lavé à l'eau et dissous dans l'acide sulfu-

rique concentré, puis décomposé par la soude, donne des aiguilles d'acridine, $C^{13}H^9Az$, fusibles à 107° . Le rendement est 0,5 0/0.

J. M.

Sur la formation pyrogénée de la phénazine; A. BERNTHSEN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3256). — L'auteur est arrivé à extraire de la phénazine des produits pyrogénés obtenus, en faisant passer la vapeur d'aniline par des tubes chauffés au rouge. On traite la masse poisseuse brute par de l'acide chlorhydrique moyennement concentré et à chaud. On précipite par l'ammoniaque, on dissout la base dans l'éther, et on agite à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique étendu, qui enlève les corps fortement basiques et laisse la phénazine en dissolution dans l'éther. On distille le dissolvant, on épuise le résidu par l'acide chlorhydrique étendu et chaud, on laisse refroidir, on filtre, on précipite par l'ammoniaque et on soumet le produit obtenu à la sublimation. On obtient des aiguilles brillantes d'un jaune clair, constituées par de la phénazine pure. La formation pyrogénée de phénazine, en partant d'aniline, est analogue à la formation d'anthracène au moyen du toluène, et peut être exprimée par l'équation suivante :



Note sur les alcoolates de quinidine; F. MYLIUS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1773). — La dissolution de la quinidine dans l'alcool absolu laisse déposer des cristaux prismatiques qui, desséchés dans le vide, retiennent 1 molécule d'alcool.

L'analyse conduit à la formule $(C^{20}H^{24}Az^2O^2 + C^3H^6O)$.

Avec de l'alcool méthylique absolu, on obtient dans les mêmes conditions l'alcoolate $(C^{20}H^{24}Az^2O^2 + CH^4O)$.

Avec l'alcool propylique normal, on obtient $(C^{20}H^{24}Az^2O^2 + C^3H^6O)$, et avec l'alcool allylique, la combinaison $(C^{20}H^{24}Az^2O^2 + C^3H^6O)$.

Avec le glycol, on obtient un éthylène-alcoolate de quinidine cristallisé en tables $[2(C^{20}H^{24}Az^2O^2) + C^3H^6O^2]$.

P. C.

Sur les alcaloïdes du quinquina; J. COMSTOCK et W. KENIGS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2853). — En traitant la cinchonine par le brome, les auteurs ont obtenu un dibromure $C^{19}H^{22}Br^2Az^2O$, lequel perd 2 molécules de HBr sous l'action de la potasse alcoolique et se transforme en déhydrocinchonine $C^{19}H^{20}Az^2O$. Le perchlorure de phosphore donne avec ce dernier

corps un chlorure que la potasse alcoolique convertit en *déhydrocinchène* $C^{19}H^{18}Az^2$.

Le dibromure de cinchonine a pour formule $C^{19}H^{22}Br^2Az^2O$ (et non $C^{19}H^{20}Br^2Az^2O$ comme les auteurs l'avaient primitivement admis). Ce composé forme avec l'acide sulfurique une combinaison stable dont l'étude n'est qu'ébauchée.

Déhydrocinchonine $C^{19}H^{20}Az^2O$. — Se prépare en faisant bouillir au réfrigérant ascendant, pendant seize à vingt heures, 30 parties d'alcool, 2 parties de potasse, 1 partie de dibromure.

C'est une base solide, fusible à 202-203°, se sublimant sans décomposition au-dessus de cette température; elle est très soluble dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme, assez soluble dans l'éther et dans la benzine chaude, à peine soluble dans la ligroïne et dans l'eau; elle forme des sels bien définis, entre autres le bromhydrate $C^{19}H^{20}Az^2O, HBr$.

Le *chlorure* de déhydrocinchonine $C^{19}H^{19}Az^2Cl$, s'obtient en traitant à 110° le chlorhydrate de déhydrocinchonine par le perchlorure ou par l'oxychlorure de phosphore. Il fond à 148-149°, est très soluble dans la benzine, l'alcool, l'acétone, le chloroforme et l'éther, et presque insoluble dans la ligroïne. La potasse alcoolique le transforme en *déhydrocinchène* $C^{19}H^{18}Az^2$, qui cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles vers 60°; le bromhydrate est en aiguilles $C^{19}H^{18}Az^2.2HBr$, et le chloroplatinate a pour formule



Dibromure de cinchène $C^{19}H^{20}Br^2Az^2$. — On fait agir le brome sur une solution chloroformique de cinchène; le dibromure se présente en beaux cristaux fusibles à 113°, que la potasse alcoolique ramène à l'état de déhydrocinchène. W. æ.

Sur l'ecgonine; C. E. MERCK (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3002). — L'auteur a distillé l'ecgonine sur la baryte légèrement humide: il s'est formé de la méthylamine et une base liquide.

L'auteur a ensuite essayé, mais en vain, l'action de l'acide iodhydrique sous pression, et celle du sodium métallique en présence de l'alcool absolu.

Enfin 0^{gr},5 de chlorhydrate d'ecgonine ont été chauffés pendant plusieurs heures, en tubes scellés, à 100° avec 0^{gr},5 de PCl^3 et 5 grammes de chloroforme. L'auteur a isolé une base dont la composition se rapproche de la formule $C^{19}H^{13}AzO^2$ (qui diffère de la formule de l'ecgonine par H^2O en moins).

De nouvelles recherches sont nécessaires pour établir la composition de cette base. W. æ.

Sur la conessine ; K. POLSTORFF (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1682). — L'auteur a reconnu que l'alcaloïde qu'il a récemment extrait des semences d'*Holarrhena africana* (*Bull.*, t. 46, p. 868) est identique avec celui que Haines a retiré des graines de *Wrightia antidysenterica*, et que ce savant a nommé conessine.

Pour préparer ce corps, on concasse les semences et on les humecte d'alcool, puis on reprend à plusieurs reprises par l'éther. On distille le liquide pour chasser l'éther et l'alcool, et on obtient un résidu visqueux, fortement coloré, qu'on traite par l'acide chlorhydrique qui en dissout une certaine partie. On filtre et on neutralise le liquide filtré par l'ammoniaque. L'alcaloïde se précipite alors, et il n'y a plus qu'à le purifier ; on y parvient en le dissolvant dans l'acide acétique, neutralisant par l'ammoniaque, précipitant par l'acétate de plomb et décomposant le précipité par H^2S . Ce traitement doit être répété quatre à cinq fois. On obtient ainsi des aiguilles incolores qu'on fait cristalliser dans l'alcool jusqu'à ce que le point de fusion ne varie plus.

La conessine pure fond à $121^{\circ},5$.

Le rendement est très faible ; 5 kilogrammes de semences ont fourni 4 grammes de produit pur.

L'analyse conduit à la formule brute $C^{12}H^{30}Az$.

Chlorhydrate de conessine $C^{12}H^{30}Az, HCl$. — Aiguilles incolores qu'on obtient en saturant d'acide chlorhydrique une dissolution alcoolique de la base.

Nitrate de conessine $C^{12}H^{30}Az, HAzO^3$. — Fines aiguilles incolores.

Picrate de conessine $C^{12}H^{30}Az, C^6H^3(AzO^3)^3OH + H^2O$. — Aiguilles très peu solubles dans l'eau. P. C.

Sur la composition de la racine de Pœonia Moutan ; W. WILL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1776). — L'auteur a extrait de la racine du Pœonia Moutan, qui croît au Japon, un corps cristallisé, fusible à 47° , qui est identique avec le produit retiré par N.-W. Nagai de la même plante et nommé par lui Pœonol.

P. C.

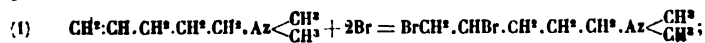
Sur les produits de dédoublement de la morphine et de la codéine ; O. FISCHER et E. v. GERICHTEY (*D. ch. G.*, t. 19, p. 792). — L'iodométhylate de morphine a été maintenu en ébullition avec 10 fois son poids d'anhydride acétique jusqu'à dissolution complète. Il se produit ainsi un dérivé diacétylé qui cristallise par le refroidissement. Si à sa solution encore bouil-

lante on ajoute de l'acétate d'argent, il se produit un précipité d'iodure d'argent et la solution filtrée, chauffée à 180° en tubes scellés, puis privée par distillation de la majeure partie de l'anhydride acétique, fournit, lorsqu'on la verse dans l'eau, un précipité floconneux foncé, d'où l'éther extrait une substance non azotée, qui y cristallise en belles aiguilles blanches, fusibles à 159°, et ayant pour composition $C^{18}H^{14}O^4$. Ce corps est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis, sublimable sans décomposition. Oxydé par l'acide chromique, il donne un produit doué des caractères de la phénanthraquinone.

Le composé $C^{18}H^{14}O^4$ abandonne deux groupes acétyles lorsqu'on le chauffe avec de l'ammoniaque alcoolique à 100°. En neutralisant la solution violette, étendue d'eau, il se sépare, outre un peu de résine, de longues aiguilles grises. Ce corps a pour composition $C^{14}H^{10}O^2$. Il possède les caractères d'un dioxyphénanthrène et est très altérable. Ses solutions alcalines verdissent, puis rougissent au contact de l'air, aussi faut-il le faire cristalliser dans l'eau bouillie et dans une atmosphère de CO^2 . Il fond à 143°. Il est très facilement oxydé par le chlorure ferrique, l'azotate d'argent. Dissous dans SO^4H^2 et additionné d'une goutte d'acide azotique, il donne la même coloration rouge que la morphine.

L'iodométhylate de codéine donne de même un dérivé diacétylé non azoté $C^{17}H^{14}O^3$, qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 131°, sublimables sans décomposition, et dont la densité de vapeur s'accorde avec la formule $C^{17}H^{14}O^3$. L'ammoniaque alcoolique transforme ce corps en un phénol qui est, sans doute, l'éther monométhylque du composé $C^{14}H^{10}O^2$. ED. W.

Sur les combinaisons qui se forment par l'action du brome sur la diméthylpipéridine; G. MERLING (D. ch. G., t. 19, p. 2628). — Selon le professeur Rathke, l'action du brome sur la diméthylpipéridine s'effectue en deux phases :



Les deux phases de cette réaction peuvent être réalisées expérimentalement.

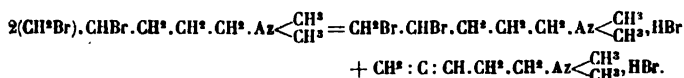
Le bromhydrate de dibromodiméthylpipéridine, chauffé avec de l'eau ou avec de l'alcool, perd facilement HBr (dans le noyau carboné).

Le chlorure d'argent humide le transforme en chlorhydrate ; le chloroplatinate est en $[C^5H^9Br^2Az(CH^3)^2.IICl]^2 + PtCl^4$.

Si l'on additionne d'une lessive de soude une solution aqueuse de bromhydrate de dibromodiméthylpipéridine, il se sépare une base huileuse qui se dissout à froid dans l'alcool absolu ; la réaction de cette solution est fortement alcaline. Vient-on à chauffer pendant un temps très court cette même solution, *elle devient neutre*, et l'on voit bientôt se déposer les cristaux du bromure de bromodiméthylpipéridinammonium, avec leur forme caractéristique.

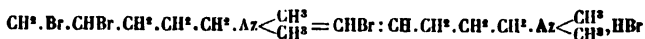
La transformation de la dibromodiméthylpipéridine en bromure d'ammonium isomérique, telle qu'elle est indiquée dans l'équation (2) s'effectue donc d'une manière conforme aux prévisions de la théorie.

Pour expliquer, aussi simplement que possible, la formation du bromhydrate de la base dibromée, l'auteur suppose que 2 molécules de dibromodiméthylpipéridine réagissent l'une sur l'autre de la manière suivante :



L'auteur, afin de justifier cette manière de voir, a essayé d'isoler la diméthylpipéridine qui devrait se former dans la réaction ci-dessus. Il a traité les eaux mères obtenues par une lessive de soude ; il s'est séparé une base se rapprochant de la diméthylpipéridine par ses propriétés physiques, mais qui était souillée d'une petite quantité d'un produit bromé.

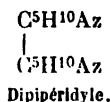
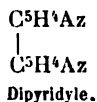
En terminant, l'auteur fait remarquer que dans la réaction du brome sur la diméthylpipéridine, il peut se former des bases bromées non saturées :



ou bien



Sur l'hydrogénation de la nicotine ; A. LIEBRECHT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2587). — L'auteur a obtenu une hexahydronicotine en traitant la nicotine par le sodium et l'alcool absolu (*Bull.*, t. 46, p. 178). Il considère la nouvelle base comme un *dipipéridyle* analogue au dipyridyle :



L'hexahydronicotine est un liquide huileux, incolore, d'une odeur spéciale rappelant celle de la pipéridine. Sa densité = 0,9561. Elle se solidifie dans le mélange de CO_2 solide et d'éther; elle bout sans décomposition à 250-252° et se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Son action physiologique est peu énergique.

Le *chlorhydrate* est très déliquescent.

Le *periodure* $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{Az}^2 \cdot 2(\text{HI})2\text{I}^2$ est en belles aiguilles brunes.

Le *chloroplatinate* $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{Az}^2 \cdot 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ est cristallisé en petits mamelons rouge foncé.

Chloraurate $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{Az}^2 \cdot 2\text{HCl} + 2\text{AuCl}_3$.

Chloromercurate $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{Az}^2 \cdot 2\text{HCl} + 5\text{HgCl}_2$.

Le sulfure de carbone s'unit directement à l'hexahydronicotine.

Suivant l'auteur, il faut considérer cette dernière base comme

une diamine secondaire $\begin{array}{c} \text{C}^5\text{H}^9\text{AzH} \\ | \\ \text{C}^5\text{H}^9\text{AzH} \end{array}$.

Le dérivé diacétyl $[\text{C}^{10}\text{H}^9\text{Az}(\text{C}^2\text{H}_3\text{O})]^2$ s'obtient facilement par l'action de l'anhydride acétique à 170° (1 p. de base, 2 p. d'anhydride). Il bout à 400-410°. C'est un liquide épais et jaunâtre, devenant rapidement brun et sirupeux à l'air.

Le chlorure de benzoyle s'unit également à la même base.

Le dérivé dinitrosé $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{Az}^2(\text{AzO})^2$ a été déjà décrit par l'auteur.

L'action de l'iodure de méthyle fournit les iodures du diméthyl- et du triméthyl- dipipéridyle. On isole les bases correspondantes par un traitement à l'oxyde d'argent et par distillation.

Diméthyl- dipipéridyle $\text{C}^{10}\text{H}^{18}(\text{CH}_3)^2\text{Az}^2$, huile assez mobile, soluble en toutes proportions dans l'eau. Les sels sont aussi solubles, sauf le *chloromercurate* $\text{C}^{10}\text{H}^{18}(\text{CH}_3)^2\text{Az}^2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{HgCl}_2$. La base libre bout entre 230 et 235°.

Triméthyl- dipipéridyle $\text{C}^{10}\text{H}^{17}(\text{CH}_3)^3\text{Az}^2$ bout entre 205 et 212°, constitue une huile jaunâtre dont l'odeur rappelle celle de la triméthylamine. Elle est insoluble dans l'eau et ne distille pas avec la vapeur d'eau. Ses sels ressemblent à ceux du diméthyl- dipipéridyle.

Les essais que l'auteur a tentés pour transformer le dipipéridyle en produits d'oxydation n'ont pas abouti. W. G.

Sur les principes végétaux contenus dans la racine de l'hydrastis canadensis; M. FREUND et W. WILL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2797). — Dans les racines de cette plante, Perrins a trouvé, à côté de la berbérine, un alcaloïde auquel il a donné le nom d'hydrastine.

Pour extraire cet alcaloïde, les auteurs pulvérisent finement les racines, et les épuisent par l'éther. Le résidu de l'évaporation est dissous dans l'alcool chaud, et par refroidissement on obtient des cristaux d'hydrastine presque pure, fusibles à 132°. L'hydrastine cristallise dans le système orthorhombique (on a trouvé : $a : b : c = 0,8461 : 1 : 0,3761$).

Les solutions d'hydrastine sont optiquement actives. Pour une solution chloroformique, on a trouvé $\alpha_D = -67,8$.

Pour une solution dans HCl étendu, on a trouvé $\alpha_D = +127,3$.

L'analyse a conduit à la formule déjà établie par Mahla $C^{22}H^{23}AzO^6$.

L'iode de méthyle s'unit directement à l'alcaloïde; l'iodométhylate $C^{22}H^{23}AzO^6 \cdot CH_3I$ fond à 208°. L'oxyde d'argent le transforme en un composé bien cristallisé, fusible à 236-238°.

Le permanganate de potassium attaque l'hydrastine à froid; le produit de la réaction est l'acide opianique $C^{10}H^{10}O^5$.

Action de l'acide nitrique étendu. — Cette action donne naissance à un alcaloïde que les auteurs considèrent comme identique avec la cotarnine. La formation de l'acide opianique et de la cotarnine rapproche donc l'hydrastine de la narcotine.

L'hydrate de potassium est sans action sur l'hydrastine.

Les auteurs ont retiré des résidus de la préparation de l'hydrastine et de la berbérine une substance cristallisée neutre, fusible à 100°, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, insoluble dans l'ammoniaque et dans une lessive de potasse à froid. Elle se dissout dans une lessive chaude; les acides la précipitent inaltérée de ces solutions. Elle renferme $C = 62,11$ et $62,63$ 0/0; $H = 5,5$ et $5,6$ 0/0, et paraît se rapprocher des lactones.

W. G.

REVUE DES BREVETS.

Brevets allemands.

25825. — *Traitement des topinambours en vue de la production du glucose.* — CHAMPY et fils, à Anvers. — 14 novembre 1885. — Le jus des topinambours est chauffé à l'ébullition dans une batterie de vases communiquants et soumis à l'action de l'acide sulfureux gazeux. La lévuline et l'inuline contenues dans le jus sont

transformées en glucose (?), en même temps que le liquide se décolore en se clarifiant.

Lorsque la réaction est achevée, on élimine l'excès d'acide sulfureux par un courant de vapeur d'eau, on sature l'acide sulfurique formé par le carbonate de baryum et on concentre pour obtenir le glucose à l'état solide.

36289. — *Préparation d'alizarine sèche, donnant avec l'eau un produit possédant les propriétés de l'alizarine en pâte.* — L. NEFFTER, à Moscou. — 2 décembre 1885. — L'alizarine en pâte, sortant des filtres-presses, est additionnée de la quantité de soude caustique nécessaire pour saturer l'acide libre et donner au produit une coloration brunâtre; on ajoute ensuite un acide organique, de manière à rendre à l'alizarine sa couleur jaune et 2 à 8 0/0 d'un sel soluble, tel qu'un chlorure alcalin ou du sulfate de potasse.

On exprime la masse et on la dessèche à une température inférieure à 70°. On obtient ainsi une masse légère, qui se transforme en une pâte par la simple action de l'eau.

L'alizarine soumise à ce traitement n'a pas perdu de pouvoir colorant, ce qui est le cas pour l'alizarine desséchée sans les précautions mentionnées dans la description ci-dessus.

36372. — *Certificat d'addition au brevet 34947 du 26 juillet 1885.* — Société de produits chimiques de Hambourg. — 17 octobre 1885. — Le traitement des acides provenant du raffinage des huiles minérales peut être effectué, ainsi qu'il est décrit dans le brevet principal pour les huiles de goudron de houille.

36472. — *Préparation d'une matière colorante et d'un tannin en partant de cachou.* — E. ZIEGLER, à Heilbronn. — 5 juillet 1885. — En traitant 1 partie de cachou par 3-4 parties d'eau froide, on obtient une solution d'une liqueur tannante qui, évaporée dans le vide, fournit un sirop épais qui s'éclaircit par addition de quelques centièmes d'acide nitrique. La partie insoluble dans l'eau froide, est constituée par la matière colorante du cachou; on dissout dans l'eau bouillante, on ajoute de l'alun et un tartrate alcalin et on évapore à siccité.

36491. — Deuxième certificat d'addition au brevet 3229 du 24 avril 1878. — *Perfectionnements apportés au procédé pour la préparation du sel J de l'acide β -naphtol-disulfonique.* — Ancienne maison MEISTER LUCIUS et BRUNING, à Höchst-sur-Mein. — 1^{er} mars 1884. — L'acide β -naphtol- γ -disulfonique forme la partie principale du sel J obtenu par sulfo-conjugaison du β -naphtol.

Pour obtenir cet isomère à l'état de pureté, on ajoute 1 partie de β -naphtol à 5 parties d'acide sulfurique refroidi à 0°; il se forme de l'acide naphtol-sulfonique; en élevant la température à 60° et en l'y maintenant pendant trente-six heures, ce dernier se transforme en acide β -naphtol- γ -disulfonique. On enlève les impuretés par des cristallisations fractionnées des sels de baryte, de soude ou de potasse ou par addition d' α -diao-naphtaline qui précipite en premier lieu les impuretés.

36757. — *Certificat d'addition au brevet 22547 du 5 juillet 1882. — Préparation d'une couleur azoïque rouge-orseille.* — Ancienne usine Brœnner, à Francfort-sur-le-Mein. — 27 août 1885. — On dissout 13^k,8 de para-nitraniline dans 1500 litres d'eau et 50 kilos d'acide chlorhydrique à 20 0/0 et on ajoute 28 kilos de solution de nitrite de sodium à 28 0/0. Le dérivé diazoïque ainsi obtenu est versé dans une dissolution de 24^k,5 de β -naphtylamine-sulfonate de sodium dans 500 litres d'eau. On laisse reposer pendant vingt-quatre heures, on neutralise par le carbonate de soude, on chauffe à 80° et on précipite par une dissolution chaude de chlorure de sodium. On filtre, on presse et on dessèche la matière colorante précipitée.

On emploie pour cette fabrication l'acide β -naphtylaminesulfonique, qui traité par le nitrite de soude et l'eau bouillante, fournit l'acide β -naphtylmonosulfonique de Schæffer.

36764. — *Préparation de céruse au moyen d'oxyde de plomb et d'acétate de magnésium.* — W. KUBEL, à Holzminden. — 27 novembre 1885. — On traite le carbonate de magnésium par une dissolution d'acide acétique étendu, de manière à avoir une liqueur titrant 10 à 20 0/0 de $Mg(C^2H^3O)^2 + 4Az$ d'une densité de 1.0377-1.0762. On chauffe ensuite une quantité de liquide correspondant à 1 partie d'acétate solide avec 1 partie à 1 partie et demie de massicot et on chauffe jusqu'à dissolution presque complète. On fait passer à travers la liqueur un courant d'acide carbonique. La céruse qui se dépose est filtrée, lavée et desséchée. Le liquide est concentré et rentre dans la fabrication.

Le produit ainsi obtenu n'est pas cristallin, se broie facilement et couvre bien.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 11 FÉVRIER 1887.

Présidence de M. SILVA.

Sont nommés membres résidants : M. LORIN, 5, place des Vosges, et M. LAURANS, ingénieur des mines.

Sont nommés membres non résidants : M. MULLER, docteur ès sciences, à Croix (Nord), et M. RAULLIN, professeur à la Faculté des sciences de Lyon.

Est présenté pour devenir membre résidant : M. DIRWELL, 13, rue du Val-de-Grâce, présenté par MM. ETARD et RIGAULT.

M. BOURGEOIS communique une note sur la préparation d'un silico-stannate de calcium cristallisé CaSiSnO_3 , correspondant au sphène. Il a obtenu ce produit par fusion d'un mélange de silice et d'anhydride stannique avec du chlorure de calcium.

M. LE CHATELIER s'est servi du pyromètre électrique, qu'il a décrit dans une séance précédente, pour déterminer les points de fusion de divers sels, ainsi que leurs températures de déshydratation et de décomposition. Le couple platine, platine rhodié, était placé dans un creuset de platine rempli du sel et chauffé au milieu d'une grande masse de magnésie qui permettait une élévation régulière de la température. Les indications fournies par la pile étaient enregistrées par la méthode photographique. Les nombres obtenus pour les points de fusion des sels alcalins, sont très voisins de ceux trouvés par Carnelley au moyen d'une méthode différente. M. Le Chatelier a déterminé un grand nombre de points de fusion de sels, ainsi que des températures de déshydratation.

M. COLSON établit que le quotient $\frac{L}{T}$ de la chaleur de fusion par la température absolue de fusion est constant pour les isomères de position; cette loi se vérifie notamment dans la série des xylènes pour les dérivés chlorés et bromés.

M. FRIEDEL décrit un nouveau procédé d'attaque de certains

minéraux, qui consiste à les fondre avec trois ou quatre fois leur poids de sulfate de calcium. La masse obtenue est reprise par l'acide chlorhydrique. Ce procédé réussit bien pour l'analyse du corindon et du fer chromé.

M. J. JOFFRE rend compte de nombreuses expériences tendant à déterminer la valeur comme engrais des phosphates rétrogradés. Les expériences ont porté sur ce phosphate lessivé de façon à le débarrasser des phosphates solubles qu'il pouvait contenir. Ce phosphate, qui a sensiblement la même solubilité que le phosphate tricalcique, a sensiblement aussi la même valeur comme engrais.

M. SILVA présente une note de M. MERMET sur diverses expériences de cours, notamment sur la préparation de l'hydrogène silicié et du ferrate de potassium. Il rend compte d'une explosion qui s'est produite pendant la préparation de l'anhydride hypochloreux et qu'il attribue à l'action des vapeurs de chlorure de méthyle, employé comme agent réfrigérant.

SÉANCE DU 25 FÉVRIER 1887.

Présidence de M. SILVA.

Est nommé membre résidant : M. DIRWELL, 13, rue du Val-de-Grâce.

Sont proposés pour devenir membres non résidants :

M. VIARD, professeur au lycée de Nancy, présenté par MM. HALLER et HANRIOT ;

M. VIVIER, préparateur à la Faculté des sciences de Nancy, présenté par MM. HALLER et HANRIOT ;

M. E. BARRAL, préparateur à la Faculté de médecine de Lyon, présenté par MM. CAZENEUVE et LINOSSIER ;

M. E. BLANDIN, pharmacien à Sens (Yonne), présenté par MM. THABUIS et ROCQUES ;

M. BENETT DAVENPORT, 161, Tremont street (Boston), présenté par MM. FRIEDEL et CRAFTS.

M. le Président signale parmi les pièces de la correspondance une note de M. DELAURIER sur l'utilisation de la force des vagues et des courants de la mer.

M. HANRIOT présente une note de M. KUPFERSCHLAGER, relative au procédé de dosage du zinc gris, proposé par M. WEIL.

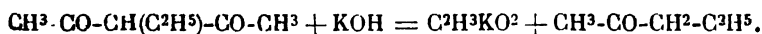
M. MILLOT fait remarquer que le procédé de M. Weil, s'il ne donne pas la totalité du zinc contenu dans la matière, fournit le pouvoir réducteur de ce zinc, ce qui est le point intéressant.

M. HANRIOT présente en son nom et en celui de M. CH. RICHET une nouvelle méthode de dosage de l'acide carbonique dans les produits de l'expiration. Ces gaz traversent successivement deux compteurs très sensibles, entre lesquels est interposée une solution de potasse. Il signale les difficultés qu'ils ont rencontrées pour l'absorption totale de l'acide carbonique mélangé d'une grande quantité d'air. Le dispositif auquel ils se sont arrêtés consiste à faire passer les gaz dans une éprouvette de 2 mètres de haut, pleine de fragments de verre et dans laquelle on fait couler une solution saturée de potasse. Un troisième compteur permet de mesurer en même temps l'oxygène absorbé dans la respiration.

M. CH. COMBES, en faisant réagir en tubes scellés le chlorure de zinc sur le chlorure d'acétyle, a obtenu un composé organométallique que l'eau décompose en donnant un corps cristallisé, fusible à 134°, bouillant à 251°, répondant, d'après l'analyse et la densité de vapeur, à la formule $C^7H^8O^2$. Ce corps ne fixe pas directement le brome, n'est pas réducteur. Il résiste aux oxydants et à l'action de la potasse.

M. GORCEU ayant soumis à une élévation de température progressive un mélange de sulfates de zinc, de fer et de sodium, a reconnu qu'au rouge sombre on obtient du sous-sulfate de fer, tandis qu'au rouge cerise il se produit des lamelles de fer oligiste. Au rouge cerise clair, elles se transforment en octaèdres ayant la composition de la franklinite. On obtient des cristaux identiques en chauffant dans un courant d'air humide un mélange de chlorure de zinc et de chlorure de fer. On peut donner aux cristaux ainsi obtenus la coloration et la dureté de la franklinite naturelle en fondant un mélange de sulfates de fer, de manganèse, de zinc et de sodium avec du sulfure de fer.

M. A. COMBES a obtenu, par l'action de l'hydroxylamine sur l'acétylacétone, une monoxime liquide bouillant à 143°, et une dioxime solide fusible à 150°. Avec la phénylhydrazine, on obtient une combinaison bouillant vers 250°. Le sodium réagit sur l'acétylacétone en donnant un dérivé monosodé, insoluble dans l'éther, que les iodures alcooliques décomposent en donnant les homologues supérieurs de l'acétylacétone. Le dérivé éthylique bout à 170°. Les alcalis scindent ces corps en donnant un acide gras et une acétone simple



Cette réaction fournit donc un nouveau mode de préparation des acétones $CH^3 \cdot CO \cdot C^2H^{2n+1}$.

M. l'abbé GODEFROY signale les recherches qu'il a entreprises relativement aux changements de couleur du chlorure de cobalt.

Il a d'abord étudié l'action simultanée de la chaleur et de l'acide chlorhydrique sur une solution étendue de ce sel. Dans ce but, il a dissous une petite quantité de matière dans des solutions titrées d'acide chlorhydrique, puis il a déterminé la température à laquelle chaque solution passe du violet au bleu. Il a trouvé que cette température est d'autant plus élevée que la liqueur est moins riche en acide. Les résultats obtenus lui ont permis de tracer la courbe représentative du phénomène.

L'auteur continue ses recherches.

M. PADÉ présente une note sur les falsifications des cafés verts et torréfiés, indique les procédés suivis pour les recherches, qui consistent principalement dans les déterminations de la densité et de la proportion d'eau qu'ils renferment.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 38. — Sur le ferrite de zinc. Production artificielle de la franklinite; par M. Alexandre GORGEU.

Dans une précédente communication (1), j'ai exposé les conditions dans lesquelles différents sels zinciques produisent de l'oxyde de zinc cristallisé, et comment l'addition d'une certaine proportion de sel manganoux aux mélanges employés permettait d'obtenir une zincite artificielle identique à celle que l'on trouve dans la nature.

Je me propose aujourd'hui de faire connaître plusieurs moyens de préparer rapidement le ferrite de zinc cristallisé et de comparer ce produit artificiel avec le ferrite naturel connu sous le nom de franklinite.

Lorsque l'on évapore une solution aqueuse contenant un mélange de 1 équivalent de sulfate sodique, 1 à 2 équivalents de sulfate de zinc, $1/4$ à $1/2$ équivalent de sulfate ferrique et que l'on soumet à la fusion, du rouge sombre au rouge cerise clair, le résidu de cette évaporation, il est aisé de suivre la série des phénomènes qui se produisent. Il suffit, pour y arriver, de prélever assez souvent une certaine quantité du mélange fondu et d'examiner sur chaque prise l'action de l'eau bouillante.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 146.

La fusion du mélange des trois sulfates s'opère au rouge sombre et jusqu'au rouge cerise sombre on observe un dégagement gazeux abondant sans formation de précipité au sein de la masse fondue. C'est le moment de la transformation du sulfate ferrique neutre en sulfate basique. Pendant ce temps, en effet, les prélèvements de matière fondue traités par l'eau bouillante laissent insoluble une quantité croissante de sous-sulfate floconneux et amorphe.

Au delà du rouge cerise sombre et jusqu'au rouge cerise, la proportion de sous-sulfate diminue de plus en plus et l'on voit apparaître des cristaux brillants présentant la forme et l'éclat du fer oligiste. C'est pendant cette période de l'expérience que s'opère la décomposition du sulfate basique et le dépôt au milieu de la masse fondue, sous forme de sesquioxyde cristallisé, de tout le fer contenu dans le sous-sulfate.

Lorsque l'on atteint le rouge cerise clair, on observe un dégagement plus lent d'acide sulfureux, et l'on constate que le fer oligiste se transforme en octaèdres, petits, transparents et même réfringents. Ces cristaux deviennent opaques en grossissant et présentent alors l'éclat métallique ; c'est le moment de la transformation du sesquioxyde de fer en ferrite de zinc.

Je me suis assuré, en examinant l'action d'une chaleur croissante sur un mélange fondu des sulfates de soude et de zinc, que la température à laquelle ce mélange commence à dégager de l'acide sulfureux et à se charger d'oxyde de zinc restant dissous à l'état de sous-sulfate était précisément celle qui préside à la formation du ferrite.

On peut arrêter l'expérience lorsque l'on ne voit plus que des octaèdres au sein de l'eau chaude et dès que le dépôt lourd qu'ils y produisent est accompagné d'un précipité blanc, floconneux et assez abondant de sous-sulfate zincique, précipité qui implique la saturation de l'oxyde ferrique. Il est néanmoins plus prudent de continuer l'action de la chaleur jusqu'à ce que le ferrite soit mélangé d'une quantité notable de protoxyde de zinc cristallisé, oxyde qu'il sera facile d'enlever sans altérer les cristaux octaédriques, ainsi qu'il sera dit plus loin.

La production du ferrite paraît donc bien due dans cette expérience à l'action du sesquioxyde de fer cristallisé sur le sulfate double de soude et de zinc chargé de sous-sulfate. Pour vérifier ce fait, j'ai essayé l'action directe du fer oligiste pulvérisé sur le même sel double fondu au rouge cerise clair. J'ai constaté ainsi, que, en moins d'une heure, 5 grammes de cet oxyde naturel ont été transformés en ferrite de zinc octaédrique.

La présence d'une petite quantité de sable contenue dans l'oligiste m'a permis d'observer un fait qui mérite d'être signalé. Les cristaux de silicate neutre de zinc, $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{ZnO}$, n'apparaissent qu'après ceux du ferrite et précèdent le dépôt de la zincite.

Il est donc facile de réaliser l'association du ferrite de zinc (franklinite) avec le silicate zincique cristallisé (willémité) et la zincite, association qui se rencontre dans certains gisements de la franklinite.

Le sesquioxyde de fer amorphe, comme le fer oligiste, donne naissance à la franklinite ; dans les deux cas, les cristaux obtenus sont beaucoup plus petits que ceux du ferrite préparé avec le sulfate, et leur couleur violette est d'autant plus prononcée que leurs proportions sont plus exiguës.

Les opérations précédentes, effectuées à l'aide du sulfate ou de l'oxyde, terminées, on coule la partie contenue dans le fond du creuset pour la séparer de celle qui est attachée aux bords du creuset et dans laquelle il a pu rester du peroxyde de fer non transformé.

La partie coulée est traitée par l'eau bouillante à plusieurs reprises pour enlever les sulfates solubles. Un traitement à l'acide acétique étendu et froid dissoudra le peu de sous-sulfate qui aurait pu rester mélangé aux cristaux. La présence de la zincite exige l'action, pendant une minute environ, de l'acide acétique étendu de 4 volumes d'eau et bouillant. Cet acide dissout aisément l'oxyde de zinc cristallisé et n'agit pas sur le ferrite. Si les octaèdres sont mélangés de silicate zincique, dont les prismes allongés sont facilement reconnaissables sous le microscope, il faudra, pour le dissoudre sans altérer la franklinite, verser sur les cristaux de l'acide azotique étendu de 10 volumes d'eau, amener le mélange à l'ébullition et laver immédiatement à l'eau froide. Le ferrite de zinc ainsi purifié est lavé de nouveau avant d'être séché.

Le chlorure et le fluorure de zinc peuvent servir comme le sulfate à la préparation du ferrite de zinc.

Pour obtenir ce ferrite avec le chlorure, il suffit de fondre, en présence de l'air humide, un mélange de ce dernier sel haloïde avec du chlorure ferrique ou du fer oligiste pulvérisé jusqu'à l'apparition de la zincite. Si l'on veut employer le fluorure, il faudra fondre ensemble 6 parties de fluorure de potassium, 4 parties de fluorure zincique, 4 parties de fluorure ferrique ou 2 parties de fer oligiste, et continuer l'action combinée de la chaleur et de l'air humide jusqu'à ce que tout le fluorure de zinc soit décomposé. On

isole et purifie le ferrite contenu dans les culots fondus ainsi qu'il a été dit précédemment.

C'est avec le fluorure que l'on a obtenu les plus gros cristaux de franklinite pure.

Propriétés. — Le ferrite de zinc, exempt de silicate et de zincite, affecte la forme d'octaèdres souvent modifiés sur les arêtes par de très petites facettes appartenant au dodécaèdre rhomboïdal. Les plus petits de ces cristaux sont transparents, monoréfringents et présentent une couleur rouge brunâtre sous le microscope; vus en masse ils sont violets. Les plus gros de $\frac{2}{100}$ à $\frac{25}{100}$ de millimètre sont opaques et brillent d'un éclat métallique avec reflet violacé. La trace qu'ils laissent sous le pilon est rouge jaunâtre tirant sur l'orange.

Ces cristaux ne sont pas magnétiques. Leur dureté est représentée par le nombre 6.5; ils rayent assez facilement le feldspath, mais n'entament pas le quartz. Leur densité, prise sur 6 grammes de matière par la méthode du flacon, a été trouvée égale à 5.33. Ils sont anhydres et inaltérables sous l'influence du grillage et de la calcination.

L'acide fluorhydrique et surtout les acides chlorhydrique et sulfurique ne dissolvent que très lentement le ferrite de zinc, même finement pulvérisé. Les cristaux entiers, traités pendant une minute par l'acide acétique étendu de 4 volumes d'eau et bouillant, ne lui cèdent que $\frac{1}{1000}$ à $\frac{3}{1000}$ de leur poids d'oxyde de zinc. L'acide azotique étendu de 10 volumes d'eau amenée seulement à l'ébullition au contact des cristaux ne leur enlève que $\frac{2}{1000}$ à $\frac{5}{1000}$ d'oxyde de zinc; cette faible action des deux derniers acides étendus sur la franklinite pure a été mise à profit lors de la purification des cristaux artificiels.

Le ferrite de zinc, finement pulvérisé, fondu avec les carbonates et les bisulfates alcalins, devient aisément soluble dans les acides. C'est dans la solution nitrique du produit de son attaque par le carbonate sodique que l'on a dosé, par les procédés ordinaires, les éléments de la franklinite artificielle. Cette analyse a donné les résultats suivants, à peu près identiques à ceux qu'exige la formule théorique du ferrite pur, $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{ZnO}$.

		Théorie.
Peroxyde de fer.....	67.00	66.4
Protoxyde de zinc.....	33.00	33.6

La franklinite naturelle présente avec le ferrite de zinc pur que

j'ai obtenu des différences notables : elle est opaque et laisse sous le pilon une trace noire brunâtre, elle est magnétique, sa densité ne dépasse pas 5.07 à 5.09 et elle dégage un peu de chlore lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique. Ces différences peuvent, je crois, être expliquées par la nature et les propriétés des impuretés contenues dans le minéral naturel. Celui-ci renferme au plus $\frac{75}{100}$ de ferrite de zinc, et $\frac{25}{100}$ au moins de magnétite, de ferrite de manganèse, et d'un suroxyde de manganèse mal défini, la hausmannite probablement. Ces trois derniers composés sont opaques, les traces que laissent sous le pilon les ferrites de fer et de manganèse sont noires; l'un de ces ferrites est magnétique, les suroxydes de manganèse dégagent tous du chlore avec l'acide chlorhydrique, enfin les densités de ces trois impuretés, comprises entre 4.7 et 5.2, sont toutes inférieures à celle, 5.33, du ferrite de zinc pur.

Les essais que j'ai tentés, pour obtenir une franklinite identique aux variétés naturelles, prouvent que cette réalisation est possible au sein du sulfate de soude, mais seulement dans certaines conditions.

En opérant sur le mélange fondu ordinaire des sulfates de soude et de zinc, en présence de 10 centièmes de sulfate manganoux, on obtient, avec le sulfate ferrique, un ferrite de zinc, non magnétique, contenant du manganèse et laissant sous le pilon une trace qui se rapproche de celle de la franklinite naturelle. Ce ferrite ne dégage du chlore avec l'acide chlorhydrique que si l'on élève la proportion du sel manganoux à 20 centièmes.

D'autres expériences faites en présence de corps réducteurs ont permis de constater qu'il ne se produisait pas de ferrite de fer tant que le mélange des sulfates de soude, de fer et de zinc contenait une grande quantité de ce dernier métal; au contraire, lorsque la proportion du sulfate zincique s'abaisse à 10 ou 12 centièmes, la franklinite se produisant alors plus difficilement, une partie du sesquioxyde de fer anhydre, résultat de la décomposition du sulfate ferrique, peut, de son côté, au contact des corps réducteurs, se transformer en magnétite et les cristaux octaédriques obtenus sont franchement magnétiques.

Enfin, tenant compte de ces données, si l'on fait agir le sulfate ferrique sur du sulfate sodique mélangé préalablement avec 10 centièmes de sulfate zincique et autant de sel manganoux, et que l'on fasse intervenir un corps réducteur tel que le sulfure de fer, on obtiendra comme résidu insoluble, après l'action de l'eau bouillante, un ferrite de zinc magnétique contenant quelques centièmes d'oxyde

manganeux et laissant une trace noire brunâtre sous le pilon.

La franklinite a déjà été reproduite artificiellement par M. Daubrée en faisant réagir sur de la chaux portée au rouge les vapeurs des chlorures ferrique et zincique, et par Ebelmen, en maintenant longtemps en fusion les éléments de la franklinite dans l'acide borique.

En essayant l'action de divers sels de peroxyde de fer sur des composés métalliques fondus autres que les sels de zinc, j'ai obtenu plusieurs ferrites cristallisés. Leur examen fera l'objet d'une prochaine communication à la Société chimique.

N° 39. — La dissociation du sulfate de cuivre. Réponse à une observation de M. W. Müller-Erbach; par M. H. LESCŒUR (1).

M. W. Müller-Erbach, dans une note insérée au *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. 19, p. 2877, m'accuse d'avoir publié, comme neufs, des résultats antérieurement obtenus par lui et d'interpréter ses expériences d'une façon inexacte. C'est plutôt, je crois, M. W. Müller-Erbach qui ne voit pas nettement les points de contact et les dissemblances de nos recherches. Je répondrai quelques mots pour dissiper tout malentendu. J'examinerai d'abord les méthodes respectivement employées, et en second lieu la question du vitriol de cuivre.

I. — Les travaux du genre de ceux de M. W. Müller-Erbach et des miens ont pour origine commune les expériences de M. Debray sur la dissociation du carbonate de chaux. Communiquées à l'Institut de France, dans la séance du 18 mai 1867, ces expériences sont devenues classiques et ont été le point de départ d'un certain nombre de recherches comme celles de M. Isambert sur les combinaisons ammoniacales du chlorure d'argent, celles de MM. Troost et Hautefeuille sur les hydrures métalliques, etc. Les lois de la dissociation des hydrates salins, les analogies et les différences qu'elle présente avec les phénomènes offerts par le carbonate de chaux, ont été établies par M. Debray dans son étude sur le phosphate de soude. L'étendue et la fécondité du champ qu'il ouvrait ainsi aux chimistes n'échappaient pas à M. Debray, qui écrivait les lignes suivantes : « Ce mode de décomposition des corps qui peu-

(1) La rédaction de cette note était achevée quand j'ai eu connaissance d'un travail sur le même sujet de M. Pareau, 1874-75 (*Annales de Poggendorff*, nouvelle série, t. 4, p. 63). En ce qui concerne le sulfate de cuivre, ce mémoire démontre l'inexactitude des conclusions de M. Naumann et donne les tensions de dissociation de l'hydrate à 5 équivalents d'eau entre 19°,8 et 54°. Les valeurs trouvées par M. Pareau se confondent presque avec celles que j'ai obtenues sans connaître ses résultats et par une méthode différente.

vent s'unir en plusieurs proportions définies (hydrates de sels, par exemple) sera certainement appliqué avec profit à l'étude de ces combinaisons, et pour en fixer le nombre et la composition. »

Pour faire suite au programme ainsi tracé, je me suis proposé de rechercher les tensions de dissociation de quelques hydrates à diverses températures. Il s'agit, comme on voit, de la mesure de constantes physiques bien déterminées, de même ordre que celles qui expriment la tension maximum et le point d'ébullition des liquides. Mes nombres ont une signification absolue, indépendante de l'application plus ou moins juste qui peut en être faite pour caractériser les espèces chimiques.

J'ajouterai que la détermination des tensions de dissociation des hydrates salins est une opération délicate. Les résultats obtenus par M. Naumann peuvent donner une idée des difficultés que l'on rencontre et des précautions dont on doit s'environner. C'est pour cette raison, sans doute, que les déterminations numériques sont rares dans cette direction de recherches.

M. W. Müller-Erzbach étudie la *vitesse* avec laquelle les sels hydratés s'effleurissent. J'ai montré dans une note insérée aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 102, p. 931, que cette vitesse ne dépend pas uniquement de la tension de la vapeur d'eau émise, mais dépend encore de l'état physique des corps qui se dissocient. Une solution émet la vapeur tout autrement qu'un corps solide. Un sel en gros cristaux ne s'effleurit pas comme le même produit en poudre ténue, et celui-ci, sous une grande épaisseur, se dissocie moins vite qu'étalé sur une large surface.

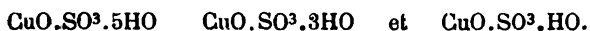
Sans doute, la *vitesse de dissociation* change en même temps que la tension de dissociation, et une modification brusque dans l'allure de l'effleurissement d'un sel hydraté indique presque à coup sûr un nouvel état d'hydratation, en l'absence, bien entendu, de tout changement notable dans l'état physique de la substance ou dans les conditions de l'expérience. Je suis donc loin de contester l'exactitude et la légitimité de la plupart des conclusions de M. W. Müller-Erzbach, en ce qui concerne les hydrates successifs engendrés dans la déshydratation des sels qu'il a étudiés.

L'erreur consiste à considérer les rapports des *vitesse de dissociation* entre elles ou avec la vitesse d'évaporation de l'eau comme identiques avec les rapports des *tensions de dissociations* correspondantes entre elles ou avec la tension maximum de l'eau. Le raisonnement et l'expérience montrent que ces deux ordres de rapports sont distincts. Par conséquent, c'est une illusion de croire qu'il est possible de tirer des déterminations de M. W. Müller-

Erzbach la valeur même approximative des tensions de dissociation. Les nombres de cet auteur n'ont aucunement le caractère des constantes physiques simples.

II. — En ce qui concerne le sulfate de cuivre, en particulier, j'ai dû, faute de place, abréger la bibliographie ; mais le soin que j'ai pris de citer M. W. Müller-Erzbach pendant que je passais sous silence plusieurs autres auteurs, montre bien que j'avais attentivement analysé ses recherches.

Nous sommes d'accord sur l'existence définie de trois hydrates du sulfate de cuivre.



J'ai donné les tensions de dissociation de ces trois composés. Sans prétendre que mes chiffres soient l'exactitude absolue, ils sont actuellement les plus rapprochés de la vérité. Je ne crois pas qu'il y ait lieu de les discuter au moyen des expériences de M. Naumann, absolument discordantes, ou des résultats fournis par l'observation des vitesses de dissociation. Je n'ai point trouvé de bihydrate $\text{CuOSO}_3 \cdot 2\text{HO}$, non plus que M. J. Thomsen, qui employait une méthode toute différente.

Je n'ai point observé que les hydrates obtenus en faisant absorber la vapeur d'eau au sel déshydraté, présentassent des caractères spéciaux, et j'ai pensé que la plus grande vitesse observée dans la dissociation des échantillons ainsi préparés, pouvait être mise sur le compte de leur division extrême et de leur état physique spécial. Cette explication ne satisfait pas M. W. Müller-Erzbach.

Je pense pourtant que l'existence chimique de ces deux composés aurait besoin d'être caractérisée plus complètement ; elle n'a, du reste, rien d'incompatible avec mes résultats.

N° 40. — Sur l'influence de la pression et de la température dans l'action du chlorure de potassium sur la méthylamine brute carbonatée ; par M. J.-A. MULLER.

Dans les premières expériences que nous fîmes, M. Ortlieb et moi, pour étudier l'action du chlorure de potassium sur la méthylamine brute carbonatée (1), nous opérions toujours avec de l'acide carbonique pur à la pression ordinaire. Les expériences que je me propose de résumer ici, et que j'ai faites il y a déjà quelques années (en 1883-1884), auront pour but de montrer l'influence de la pression et de la température dans l'action de l'acide carbonique dilué

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 37, p. 45 (1882).

(gaz d'un four à chaux) sur un mélange de carbonate de méthylamine commerciale et de chlorure de potassium.

Dans ces expériences, — qui n'ont pas été publiées plus tôt pour des raisons industrielles, — j'ai fait usage d'une méthylamine que j'ai analysée récemment; cette méthylamine brute présentait approximativement la composition suivante, sur 100 d'amines anhydres :

Ammoniaque.....	1
Monométhylamine.....	30
Diméthylamine.....	50
Triméthylamine.....	2

Enfin, elle renfermait environ 17 0/0 d'amines plus élevées, renfermant une notable quantité d'amylamine.

Le chlorure de potassium (chlorure de Stassfurt), dont on s'est servi, renfermait de petites quantités de chlorures de sodium et de magnésium; il valait, en KCl pur, 97,3 0/0.

Le carbonateur dans lequel on a fait réagir l'acide carbonique sur le mélange de carbonates d'amines et de chlorure de potassium se composait d'un cylindre horizontal, en fonte, d'environ 45 centimètres de longueur sur 30 centimètres de diamètre; ce cylindre portait en son milieu deux tubulures, dont l'une (la tubulure supérieure) servait à l'introduction du mélange à carbonater, et l'autre, placée à la partie inférieure du cylindre, servait à la vidange de l'appareil; ces tubulures étaient bouchées pendant la carbonatation. Sur les deux bases de ce cylindre étaient boulonnés des disques en fonte, traversés en leur centre par un axe en fer qui portait, à l'extérieur du cylindre, une poulie, et, à l'intérieur, une quarantaine de disques en tôle perforée d'une multitude de trous (pour faciliter l'absorption de l'acide carbonique); cet axe faisait environ 40 rotations par minute. Ce carbonateur était, selon les circonstances, ou bien chauffé à une certaine température, en faisant couler une nappe d'eau chaude sur sa surface extérieure, ou bien refroidi, en l'entourant d'un manchon plein de glace.

Le gaz du four à chaux, comprimé à la pression voulue à l'aide d'une pompe mue mécaniquement, entrait dans le carbonateur par l'une des bases du cylindre; ce gaz, après avoir abandonné une partie de son acide carbonique au mélange en carbonatation, sortait par l'autre base du cylindre carbonateur, traversait un flacon de Woolf contenant de l'acide sulfurique étendu, puis un compteur à gaz ordinaire, où son volume était mesuré. Le dosage de l'acide carbonique des gaz, à l'entrée et à la sortie du carbonateur, était fait une quinzaine de fois environ durant l'expérience.

La vitesse du courant gazeux, réglée par quelques essais préliminaires, à la pression et à la température ordinaires, a été choisie assez faible pour qu'en l'augmentant un peu, même vers la fin de la carbonatation, le pour cent d'acide carbonique absorbé ne variât pas sensiblement.

Le rapport entre le carbonate neutre de méthylamine brute et de chlorure de potassium a été déterminé par des expériences préliminaires, faites à la température ordinaire et à la pression de 3 atmosphères.

En appelant « molécule de carbonate neutre de méthylamine brute » la quantité de carbonate de méthylamine brute qui neutralise 98 d'acide sulfurique (SO^4H^2) et qui renferme 44 d'acide carbonique, la proportion de carbonate neutre de méthylamine brute, pour une double molécule de chlorure de potassium, était, dans toutes les expériences résumées sur le tableau suivant, de $2^{\text{mol}},14$.

Le carbonate de méthylamine, employé dans ces expériences, neutralisait, sur 5 centimètres cubes, $1^{\text{er}},928 \text{ SO}^4\text{H}^2$ et renfermait $0^{\text{er}},867 \text{ CO}^2$ sur le même volume.

Voici le résumé des expériences faites :

Pression (en atmosphères).....	1	1	1	1	1	2	3	3	3
Température du mélange à la fin de la carbonatation (en degrés).	6	21	24	26	40	24	8	24	45
K^+CO^2 0/0 (après calcination) dans le sel précipité.....	98,6	90,5	84,2	78,7	44,2	93,3	99,2	90,0	99,2
Degré de carbonatation de l'eau mère (1).....	1,34	1,23	1,22	1,22	1,12	1,27	1,41	1,31	1,29
Sels potassiques (évalués en KCl) dissous dans un litre d'eau mère (en grammes).....	26	40	44	42	80	44	26	39	74
Carbonates d'amines entraînés par le courant gazeux (évalués en millièmes de la quantité de carbonate brut employé).....	1,2	5,2	8,5	9,0	29,6	4,2	traces	2,4	2,4
CO^2 0/0 des gaz, à la fin de la carbonatation.	A l'entrée du carbonateur.	27,9	27,0	26,8	25,6	24,8	28,2	26,6	29,7
		27,9	27,0	26,8	25,6	24,8	28,2	26,6	29,7
Quantité moyenne de CO^2 absorbée sur 100 de CO^2 fourni.	A la sortie du carbonateur.	26,6	24,9	26,7	24,8	23,2	27,0	25,5	28,2
		26,6	24,9	26,7	24,8	23,2	27,0	25,5	28,2
Durée de la carbonatation (en minutes).....	21	33	31	38	26	45	39	49	49
	210	150	133	136	105	141	189	»	141

(1. Si un volume v , d'eau mère, neutralise un poids p de SO^4H^2 et renferme un poids P de CO^2 , ce degré de carbonatation sera égal à $\frac{P}{p \cdot 98}$.

Il résulte de ces expériences que, pour transformer complètement le chlorure de potassium en bicarbonate, en employant 2^m^{ol},14 de carbonate de méthylamine brute pour une double molécule de chlorure de potassium et en faisant usage d'acide carbonique dilué à 25 0/0 CO², on peut, ou bien faire la carbonatation à la pression ordinaire et à une température voisine de 0°, ou bien carbonater à la température ordinaire et à une pression d'environ 3 atmosphères.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur un prétendu éclaircissement fourni par M. J. Thomsen au sujet des rapports de réfraction moléculaire; J.-W. BRÜHL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3103). — L'auteur répond dans cette note à un mémoire dans lequel M. Thomsen (*Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 174) affirme que la réfraction moléculaire R d'un hydrocarbure C^xH^{2y} ne dépend que de sa composition centésimale et nullement de sa constitution moléculaire, en sorte qu'on a $R = nx + my$, où x et y sont les réfractions moléculaires de C et de H^2 . Il fait remarquer que les 5 carbures en C^8 d'où est parti M. Thomsen offrent, lorsqu'on passe de l'un à l'autre, pour H^2 , des différences de réfractions moléculaires variant de $-0,36$ à $1,47$. De plus, les valeurs $x = 4,014$ et $y = 0,84$, déduites de cette série par la méthode des moindres carrés, ne prouvent absolument rien. Elles fournissent des nombres très éloignés de l'observation pour la naphthaline et la diméthyl-naphthaline. L'auteur donne un tableau des différences (*obs. calc.*), le calcul étant fait soit par la formule de M. Thomsen, soit par la sienne, relativement à sept carbures en C^{10} ou C^{12} : le tétrahydroterpène, le diamylène, le pinène, le citrène, l'hexahydronaphthaline, le phénylbutylène, l'hexahydrodiméthyl-naphthaline. Dans le premier cas, on trouve des écarts tous négatifs atteignant $-3,57$; dans le second, ils sont de signes différents et ne dépassent pas $0,55$.

Pour prouver l'inexactitude des vues de M. Thomsen, l'auteur donne la différence entre les réfractions moléculaires observées relativement à plusieurs corps isomères; il publie un tableau

relatif aux groupes suivants : 1° chlorures d'éthylène et d'éthylidène ; aldéhyde propionique et acétone ; alcools butylique et isobutylique, triméthylcarbinol et éther ; acide isovalérique, acétate de propyle, butyrate de méthyle ; 2° alcool allylique et aldéhyde propionique ; acroléine et alcool propargylique ; éther allyléthylique et aldéhyde valérique ; diamylène et tétrahydroterpène ; citrène et pinène ; cymène et hexahydronaphtaline.

Tous ces produits ont une dispersion modérée et peu variable d'un isomère à l'autre ; or, dans la première division, formée de groupes d'isomères de même saturation, les différences ne dépassent pas 0,22, tandis que dans la deuxième division, qui comprend des groupes de substances inégalement saturées, les différences varient entre 0,92 et 2,38. Donc les liaisons multiples exercent une influence sur les réfractions moléculaires, contrairement aux affirmations de M. Thomsen.

L. B.

Influence des variations de la pression atmosphérique sur le point d'ébullition des substances ; G.-W.-A. KAHLBAUM (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3098). — L'auteur a fait bouillir pendant plusieurs mois, dans une cornue de platine munie d'un réfrigérant à reflux, de l'éther pur, de densité 0,72 ; un thermomètre de Geissler, divisé en dixièmes de degré, donnait le point d'ébullition ; le zéro fut vérifié avant et après l'expérience. La pression était donnée par un baromètre anéroïde. L'auteur a construit par interpolation, d'après ces données, un tableau donnant les températures d'ébullition ($33^{\circ},13$ à $84^{\circ},24$) pour des pressions variant de millimètre en millimètre (721 à 750^{mm}). L'auteur ajoute que ces mesures doivent être considérées moins comme des mesures absolues que comme des mesures différentielles. Pour juger de leur précision, il compare ses résultats aux tables analogues dressées pour l'eau par Regnault (*Mém. Acad. des Sc.*, 1847, t. 21) et par M. le général Broch (*Tr. et Mém. du Bur. int. des Poids et Mes.*, 1881, I. A., p. 43). Or, celles-ci donnent entre $H = 721$ et $H = 750$, pour $\Delta H = 4^{\text{mm}}$, $\Delta t = 0^{\circ},15$, tandis que celles de l'auteur pour l'éther donnent, entre les mêmes limites, pour $\Delta H = 4^{\text{mm}}$, $\Delta t = 0^{\circ},17$ à $0^{\circ},14$. En somme, on peut regarder les courbes qui représentent H en fonction de t comme parallèles entre les limites données ; il en serait de même pour une substance quelconque bouillant entre $100-70^{\circ}$ et $100+70^{\circ}$, soit 30° et 170° . L'auteur donne alors un tableau représentant la correction à faire au point d'ébullition d'une substance quelconque à 760 millimètres, pour obtenir le point d'ébullition de celle-ci à une température comprise entre $720^{\text{mm}},5$ et

760 millimètres; on prolonge cette table de 760 à 780 millimètres, en changeant de signe les corrections relatives à l'intervalle 740-780 millimètres. On trouve ainsi pour $\Delta H = 1^{\text{mm}}$, $\Delta t = 0^{\circ},038$ à $0^{\circ},036$ entre 720 et 780°; ce qui fait pour $\Delta t = 0^{\circ},1$, $\Delta H = 2^{\text{mm}},69$, c'est-à-dire précisément le nombre 2,7 trouvé par Kopp, il y a trente ans (*Ann. Chem. Pharm.*, 1855, t. 34, p. 266).

M. Landolt (*Ibid.*, 1868, t. suppl. 3, p. 175) avait trouvé pour $\Delta H = 1^{\text{mm}}$, le nombre trop fort, $\Delta t = 0^{\circ},043$, en opérant sous des pressions réduites.

L. B.

Remarques au sujet d'une note de M. G. W. Kahlbaum sur le point d'ébullition des acides gras; W. RAMSAY et S. YOUNG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 67). — On trouve la note en question (*Ibid.*, t. 19, p. 2854 et *Bull. Soc. chim.* XLVII, p. 176); les auteurs veulent seulement faire remarquer que leurs résultats ont été obtenus à la fois par les deux méthodes statique et dynamique.

L. B.

Sur une méthode de démonstration de la loi de périodicité; W. SPRING (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3092). — Réclamation de priorité au sujet du mémoire de M. J. Immerson Reynolds (*Ibid.*, extraits, p. 647). Depuis plusieurs années déjà, l'auteur a publié chez Vaillant-Carmanne, à Liège, des tableaux lithographiés sur ce sujet; la 3^e édition a paru en 1885.

L. B.

Tensions de vapeurs des dissolutions faites dans l'éther; Em. RAOULT (*C. R.*, 1886, t. 103, p. 1125). — 1° La différence entre la tension de vapeur d'une dissolution étherée et celle de l'éther est rigoureusement proportionnelle à la tension de vapeur de l'éther pur. Si f est la tension de l'éther, f' la tension de la dissolution, $\frac{f-f'}{f}$ est indépendant de la température et constant pour une dissolution donnée.

2° La différence entre la tension de vapeur d'une dissolution et celle de l'éther pur est proportionnelle au poids de substance dissoute dans un poids constant de dissolvant. Soit M le poids moléculaire d'un corps, P le poids de ce corps dissous dans 100 grammes d'éther; on a $\frac{f-f'}{f} \times \frac{M}{P} = K$, où K représente la différence relative de tension de vapeur que produirait une molécule de substance dissoute dans 100 grammes d'éther. Elle est constante pour chaque substance; c'est la *diminution moléculaire de tension*.

3^e Bien plus, elle a la même valeur pour tous les corps, c'est-à-dire que *si on dissout 1 molécule d'un composé quelconque dans 100 grammes d'éther on diminue la tension de vapeur de ce liquide d'une fraction constante de sa valeur normale*. Cette fraction est de 0,71 à toutes les températures entre 0 et 25°. P. A.

Transformations chimiques provoquées par la lumière solaire; E. DUCLAUX (*C. R.*, 1886, t. 103, p. 881 et 1010). — La lumière solaire, en l'absence de microbes ou de ferments, peut scinder les molécules organiques en groupements plus simples, parmi lesquels se retrouvent constamment l'eau et l'acide carbonique. Les autres groupements, variables suivant la nature de la substance originaire, sont les mêmes que ceux que font naître les ferments. On peut en conclure que la nature de ces produits résultants dépend plutôt de leur stabilité que de l'agent, inanimé ou non, qui les produit.

Le saccharose est inattaquable aux rayons solaires comme aux microbes. Mais, en solution acide, il s'intervertit au soleil, et si la solution est rendue ensuite alcaline, le glucose, en présence de l'air, donne les acides carbonique, acétique, formique et oxalique, et de l'alcool (5 0/0). Même à l'abri de l'air, dans le vide, une solution alcaline de glucose subit la transformation en alcool et acide carbonique.

Le lactose et les lactates subissent, comme en présence de différents ferments, des modes de combustion variés suivant la nature de l'agent oxydant. En présence de l'air, le lactate de chaux donne de l'alcool et de l'acétate; en présence des sels de mercure, on a du butyrate. P. A.

Fluorescence des composés du manganèse, soumis à l'effluve électrique dans le vide; LECOQ DE BOISBAUDRAN (*C. R.*, 1886, t. 103, p. 468). — Quoique le sulfate et l'oxyde salin de manganèse ne donnent pas de fluorescence, leur présence dans d'autres composés détermine ou exalte considérablement la fluorescence de ceux-ci.

Ainsi le sulfate de calcium, le carbonate de calcium, le sulfate et le carbonate de magnésium, qui, seuls, ne donnent presque pas de fluorescence, s'illuminent au contraire s'ils renferment des traces de composés manganésifères.

L'oxyde de zinc, l'oxyde de cadmium, manganésés ou non, ne donnent rien, mais leurs sulfates, additionnés de sulfate de manganèse, sont vivement fluorescents. Seuls, les composés de strontium

ne voient pas leur fluorescence augmentée notablement par la présence du manganèse.

Avec le sulfate de plomb, la présence du manganèse donne une teinte jaune au lieu de la teinte bleu violet clair du sulfate pur.

Ces réactions communiquées par le manganèse permettent d'en déceler des traces dans des composés naturels. P. A.

Recherches thermiques sur les sélénures; Ch. FABRE (*C. R.*, 1886, t. 103, p. 269 et 345). — Il résulte des déterminations faites sur les sélénures de lithium, d'ammonium, de fer, de manganèse, de cobalt, de nickel, de zinc, de cadmium, de cuivre, de thallium, de plomb, de mercure et d'argent, que la chaleur de formation des sélénures préparés à haute température est souvent inférieure à celle des sulfures précipités; en outre, la différence entre la chaleur de formation des sélénures et des sulfures métalliques précipités est moindre que la différence entre les chaleurs de formation des sulfures et des sélénures alcalins.

P. A.

Sur les agents de transmission des halogènes; C. WILLGERODT [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 34, p. 264-292]. — L'auteur a étudié l'action des différents corps, métalloïdes, métaux, sels, sur la chloruration de la benzine. Nous ne pouvons que renvoyer à ce long mémoire pour le détail des expériences. Voici les résultats.

Agents facilitant la substitution du chlore : iode, brome, soufre, tellure, antimoine, acide méta-antimonique, sulfures d'antimoine, or, thallium, aluminium, fer, chlorure ferrique, sulfate ferreux, oxydes Fe^2O^3 et Fe^3O^4 , sulfure de fer, étain, acide stannique, sulfure d'étain.

Agents facilitant l'addition du chlore : hydrate d'alumine, alun, bismuth, oxychlorure de bismuth.

Sans action : oxygène, sélénium, azote, phosphore, arsenic, acide borique, carbone, silicium, métaux alcalins et leurs sels, argent, sels alcalino-terreux, magnésium, zinc, cuivre, mercure, alumine anhydre, nickel, cobalt, chrome et dérivés, oxydes de molybdène, tungstène, manganèse et peroxyde, platine, plomb.

Non étudiés : bore, cadmium, vanadium, niobium, tantale.

AD. F.

Influence de la masse sur la chloruration des gaz combustibles; A. RÖMER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 333, p. 172-216). — Nous renvoyons au mémoire original pour la des-

cription des appareils, qui serait inintelligible sans le secours d'une figure, ainsi que pour la préparation des gaz, qui ne présente rien de particulier. Voici les résultats obtenus :

Les homologues de l'éthane, l'acétylène, l'oxyde de carbone, ne se combinent avec le chlore que sous l'action de la lumière ; ils ne donnent dans l'obscurité aucune réaction, même s'ils ont été insolés avant d'être mélangés au chlore. Les hydrocarbures de la série C^xH^{2x} s'unissent, au contraire, avec le chlore sans l'intervention de la lumière. La benzine se comporte comme les hydrocarbures C^xH^{2x+2} .

Lorsqu'on fait réagir le chlore sur un mélange de deux gaz combustibles, on obtient les résultats suivants. Avec des mélanges de méthane et d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, de propane et d'acétylène, le chlore attaque à la fois les deux gaz. Avec des mélanges de propane et d'hydrogène, d'acétylène et d'hydrogène, le chlore se combine d'abord avec l'hydrocarbure ; avec un mélange de propane et de méthane, le propane est attaqué le premier, et ce n'est que l'excès de chlore qui réagit ensuite sur le méthane.

AD. F.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la formation d'oxygène actif dans les feuilles de papier ; C. WURSTER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3217). — La coloration jaune (ou même brune pour les papiers lignifères) que prend le papier à la longue sous l'influence de la lumière, est due à l'oxydation de la colophane très divisée servant au collage, oxydation qui entraîne la formation d'oxygène actif (*Ibid.*, t. 19, p. 1794 ; *Bull.*, t. 30, p. 323).

Un papier réactif à la tétraméthylparaphénylène-diamine mis au contact d'un papier humide collé à la résine se colore aussitôt, tandis qu'avec un papier collé à la gélatine, il n'y a presque aucune réaction.

On peut aussi, par des réactions colorées, déceler aisément la présence du ligneux dans le papier ; la fibre ligneuse se colore par l'aniline, l'acide sulfanilique, la métaphénylène-diamine, la phloroglucine, etc. Avec la métaphénylène-diamine, on a la même coloration que dans la réaction de Griess, et cependant on n'a pu jusqu'à présent reconnaître dans le ligneux la présence de l'acide azoteux.

Le papier à la diméthylparaphénylène-diamine est très conve-

nable pour déceler les fibres ligneuses dans le papier; tout papier qui en renferme, mis en contact avec le papier réactif humide, le colore en rouge-fuchsine foncé, tandis qu'un papier simplement résineux ne donne qu'une coloration rose pâle. La réaction est surtout très sensible lorsqu'on opère dans un petit tube à essai, en présence de quelques gouttes d'acide acétique ou de sulfate d'aluminium; on peut, avec une échelle de couleurs types, apprécier colorimétriquement la richesse en ligneux d'un papier. L. B.

La réaction de Griess sur l'acide azoteux en présence de l'eau oxygénée; C. WURSTER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3206). — L'auteur, après avoir constaté dans l'organisme (voir la note suivante), par exemple dans la salive, la présence d'oxygène actif, recherche si celui-ci peut être à l'état d'acide azoteux, au moins en partie. On sait que M. Griess s'est servi de la formation de couleurs azoïques pour déceler des traces d'acide nitreux dans les sucs animaux ou végétaux; celui-ci donne une coloration jaune avec la métaphénylène-diamine et une coloration rouge avec l'acide sulfanilique et la naphtylamine (*Bull.*, t. 31, p. 22). L'auteur, ayant recherché par ces méthodes l'acide nitreux dans la salive, n'a rien trouvé; il avait évité toute filtration, le papier à filtre renfermant souvent des traces de cet acide.

Il y a lieu de remarquer que l'eau oxygénée et l'acide azoteux peuvent être regardés comme incompatibles, le système se résolvant en eau et acide azotique; l'oxygène actif de la salive est donc tout à l'état de peroxyde d'hydrogène.

Mais si l'on ajoute à la salive un peu d'ammoniaque et qu'on chauffe doucement, l'eau oxygénée ayant réagi sur l'ammoniaque pour donner de l'eau et de l'acide azoteux, on peut déceler celui-ci soit par le sulfate ferreux, soit par les réactions de Griess.

La salive du chien se montre, comme celle de l'homme, riche en eau oxygénée, exempte d'acide azoteux et de sulfocyanate de potassium.

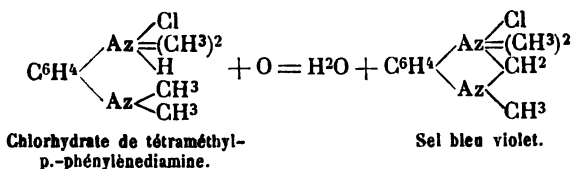
La richesse en H^2O^2 de la salive est du reste très variable; elle peut s'apprécier colorimétriquement avec le papier de tétraméthyl-paraphénylènediamine sur 1 centimètre cube de matière; elle s'atténue à la longue.

L. B.

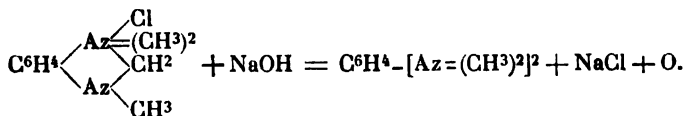
Sur quelques réactifs très sensibles de l'oxygène actif; C. WURSTER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3195). — L'auteur a été conduit, au cours de travaux physiologiques, à rechercher des réactifs plus sensibles que ceux dont on se sert habituellement

pour déceler des traces d'oxygène actif; il a trouvé de tels réactifs dans les dérivés méthylés de la paraphénylènediamine qu'il a étudiés lui-même il y a quelques années (*Ibid.*, t. 13, p. 522, 1803, 1807 et 2071. — *Bull.*, t. 22, p. 33, et t. 24, p. 405, 407, 410). Les dérivés di- et tétraméthylés se colorent vivement par oxydation, tout en ne réagissant ni sur les acides, ni sur les bases, ni sur les corps réducteurs; ils se conservent indéfiniment sous forme de papiers réactifs incolores, l'oxygène ordinaire de l'air étant sans action. Inversement, le papier une fois coloré par oxydation, peut servir, lorsqu'on l'imbibe d'acide acétique étendu, à déceler un phénomène de réduction par suite du retour à l'état primitif. Le dérivé tétra- est encore plus sensible que le dérivé diméthylé.

La tétraméthylparaphénylène-diamine, en solution neutre ou acétique, se colore par toute oxydation modérée en bleu violet très intense; par une oxydation plus forte, la couleur vire au pourpre, puis au rouge, et enfin disparaît; dans ce dernier cas, le phénomène n'est pas réversible. Une étude spéciale de ces faits, poursuivie en commun avec M. Schobig, a fait voir que la formation du produit coloré est exprimée par l'équation suivante :



Le produit coloré ne peut exister qu'à l'état de sels; les bases le décolorent en régénérant la base incolore primitive et mettant en liberté de l'oxygène actif.



Quant à la décoloration par oxydation complète, elle a lieu par réaction de six atomes d'oxygène et séparation de deux groupes CH^3 (méthyle); la coloration pourpre précédant la décoloration est due à la formation du dérivé triméthylé, qui a pu être isolé et étudié. Ce dernier peut s'obtenir par l'action de l'acide azoteux sur la base tétraméthylée.

La décoloration par peroxydation du sel bleu violet ne se fait que très lentement en solution acétique ou sulfurique, plus rapi-

dement en solution chlorhydrique ou nitrique, encore plus rapidement en solution nitreuse.

Le papier de tétraméthylphénylène-diamine constitue en somme un excellent réactif de l'oxygène actif sous ses diverses formes; il en décèle la présence là où les anciens réactifs ne l'accusent pas. Ainsi le papier est fortement coloré par l'oxyde d'argent, par le minium, par le sulfate de cuivre un peu acide. Les corps poreux, beaucoup de liquides organiques, les antiseptiques, le palladium faiblement hydrogéné, colorent le papier en présence de l'air; il en est de même de certains ferments, de certaines cellules animales, de la chlorophylle, des sections transversales des muscles. Le sang et son plasma sont inactifs par eux-mêmes; au moment de la coagulation, on remarque une oxydation. Du reste, suivant des conditions physiologiques dont l'auteur se réserve le développement, les parties de l'organisme, les sucs des animaux ou des plantes peuvent être tour à tour oxydants ou réducteurs; l'urine est en général réductrice, la salive et la sueur oxydantes.

L'auteur discute ici la question de savoir sous quelle forme est l'oxygène actif sécrété ainsi par l'organisme: ce ne peut être de l'oxygène ordinaire dissous, qui serait inactif, ni de l'ozone, qui serait reconnaissable à l'odeur et d'ailleurs trop peu stable. On ne peut guère hésiter qu'entre l'eau oxygénée et l'acide azoteux. Des expériences comparatives amènent l'auteur à admettre la formation d'eau oxygénée, beaucoup moins active que l'acide azoteux. Celui-ci détruit très rapidement la couleur bleue communiquée au réactif. Cependant, il est possible que, dans certains cas, il se fasse aussi dans l'organisme un peu d'acide azoteux (voir la note précédente).

L'auteur a encore employé, d'une manière analogue, le dérivé diméthylé; il se colore par oxydation en brun rouge fuchsine; puis en bleu ou violet intense; son emploi convient surtout dans les recherches physiologiques.

L. B.

Sur la densité de vapeur du zinc; J. MENSCHING et V. MEYER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3295). — Les auteurs ont réussi à étendre aux températures très élevées (rouge orange) la méthode de MM. V. et C. Meyer (*Bull.*, t. 33, p. 112) pour les densités de vapeur, y compris le dispositif de chute de Mahlmann (V. Meyer et S. Pond, *D. ch. G.*, t. 19, p. 1624).

Après avoir triomphé de certaines difficultés expérimentales, ils ont appliqué cette méthode à la détermination de la densité gazeuse du zinc, laquelle n'avait pas été prise par M. H. Sainte-Claire

Deville. La panse de l'appareil est protégée du foyer par deux creusets de Hesse; pour éviter toute oxydation du zinc, on a soin de remplir préalablement l'appareil avec de l'azote chimiquement pur. Quant au fourneau, les auteurs ont substitué au four Perrot un four à charbon de bois et coke, le même qui avait servi à Wöhler pour ses expériences sur le bore; le foyer avait 33 centimètres de diamètre sur 64 centimètres de haut. On arrive aisément, quand le four est chargé et en pleine activité, à maintenir aussi longtemps qu'on veut une température de 1400° . Il faut seulement avoir soin, au début de l'expérience, de n'ajouter le combustible que par petites portions, afin de ne pas refroidir le réservoir et de ne pas déterminer un reflux du liquide.

Les auteurs ont d'abord pris avec leur appareil la densité de vapeur du soufre à haute température; le résultat conduisit exactement à la formule S_2 . Après ce contrôle, ils ont opéré sur le zinc et ont trouvé dans deux expériences les nombres 2,41 et 2,36. Or, la densité théorique correspondant à la formule Zn est 2,25.

En somme, la molécule de zinc à l'état de vapeur n'est formée que d'un seul atome, absolument comme cela a lieu pour le mercure et le cadmium, les seuls métaux dont on connaisse la densité gazeuse jusqu'à ce jour.

Les auteurs ont cherché encore à opérer, mais sans succès, sur le magnésium; ils se proposent de prendre la densité de vapeur du germanium, corps dont la volatilité est voisine de celle du zinc.

E. B.

Sur le poids atomique de l'antimoine; A. POPPER. (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 333, p. 153). — En soumettant à l'électrolyse, dans un même circuit, des solutions de trichlorure d'antimoine et de nitrate d'argent, et en pesant les quantités des deux métaux déposées dans le même temps, l'auteur trouve pour le poids atomique de l'antimoine la valeur moyenne 121 ($Ag = 107,66$).

AD. P.

Combinaisons de l'ammoniaque avec les permanganates; T. MLOBB. (*C. R.*, 1886, t. 103, p. 384). — L'ammoniaque forme avec les permanganates des produits d'addition relativement stables.

Si l'on traite une solution ammoniacale de permanganate de potassium par de l'azotate d'argent, on a un précipité cristallin de $MnO_4Ag + 2AzH_3$, poudre violette qui fuse si on la chauffe brusquement et détone sous le marteau. Ce composé perd peu à

peu son ammoniacque. Le cuivre, le cadmium, le zinc, le magnésium, donnent des composés analogues.

Le cobalt donne le corps $(\text{MnO}^4)^6\text{Co}^3, 12\text{AzH}^3$.

P. A.

Sur le poids atomique de l'oxyde de gadolinium :
A.-E. NORDENSKIÖLD (*C. R.*, 1886, t. 192, p. 795). — On sait que, dans la gadolinite d'Ytterby, existent trois oxydes très rapprochés au point de vue chimique, mais ayant des poids atomiques très différents. Ce sont l'oxyde d'yttrium (227,2), l'oxyde d'erbium (380) et l'oxyde d'ytterbium (392). Ces trois oxydes ont la propriété commune d'être précipités par l'ammoniacque et par l'oxalate d'ammoniacque, ou par le sulfate de potasse.

Or, il résulte de nombreuses analyses faites sur des échantillons provenant de pays fort éloignés (Suède et Groenland), que l'équivalent moyen du mélange des bases oscille de part et d'autre du nombre 261,9 (moyenne de dix dosages). Il est assez singulier de retrouver constamment ce nombre dans des combinaisons provenant de gisements différents, dans des minéraux d'une constitution tout à fait indépendante, et renfermant des oxydes totalement différents.

P. A.

Phosphates et arsénates d'argent et phosphates bimétalliques ; **A. JOLY** (*C. R.*, 1886, t. 102, p. 1071, 1129 et 1197). — Le phosphate triargentique amorphe PO^4Ag^3 se dissout facilement à chaud dans l'acide phosphorique. Si cet acide est à moins de 38 0/0, le précipité cristallin jaune a toujours la même composition : PO^4Ag^3 , en dodécaèdres rhomboïdaux b^4 modifiés par les faces de l'icositétraèdre a^2 . Mais si l'acide phosphorique est plus concentré, on obtient par le refroidissement des cristaux incolores de $\text{PO}^4\text{Ag}^3\text{H}$ dérivant d'un prisme hexagonal régulier avec hémiedrie à faces inclinées. Au contact de l'eau, ces cristaux se transforment en sel neutre et acide libre. Les cristaux perdent leur eau de constitution à 110-150° et donnent une poudre jaune de pyrophosphate. L'arséniate d'argent AsO^4Ag^3 , après dissolution à chaud dans l'acide arsénique, donne par refroidissement le sel AsO^4AgH^3 en prismes clinorhombiques blancs, décomposables par l'eau en arséniate neutre et acide libre. A 100° ils se transforment en métarséniate AsO^3Ag .

Les sels des métaux alcalins, terreux ou de manganèse donnent, on le sait, par double décomposition avec le phosphate disodique, un sel bimétallique.

Mais une étude plus attentive du phénomène montre qu'il se

forme d'abord un mélange de sel neutre et de sel monométallique, suivant la réaction



En effet, au moment où on mélange les deux liqueurs, il se forme un précipité gélatineux dont la composition diffère peu de celle d'un sel trimétallique, et la solution, acide au tournesol, est neutre au méthyle orange, ce qui prouve la présence d'un phosphate monométallique. Par une réaction ultérieure, ce sel acide se décompose par l'eau en sel bimétallique cristallisé et acide libre qui transforme le précipité gélatineux trimétallique en sel bimétallique. On peut observer ce phénomène sur une dissolution de phosphate monomanganique.

Il est bien entendu que la nature du sel, sa dilution, l'acidité et la température déterminent des limites et des vitesses variables suivant les cas.

Quand les conditions ne permettent pas la formation du sel bimétallique, le précipité neutre colloïdal se transforme lentement en cristaux. C'est ce qu'on observe particulièrement à 100°, par exemple, température incompatible avec la stabilité des sels bimétalliques. Même à froid, le phosphate bimanganeux cristallisé se change en un précipité trimanganeux amorphe et sel acide dissous.

Réciproquement les sels alcalino-terreux obtenus à 100° sont des mélanges de sel tribasique précipité et de sel monobasique dissous, lequel réagit peu à peu sur le précipité.

P. A.

Sur des combinaisons des anhydrides sélénieux et arsénieux avec l'anhydride sulfurique, et sur la manière d'isoler ce dernier; R. WEBER (D. ch. G., t. 19, p. 3185). — Dans ce mémoire, l'auteur complète ses recherches antérieures sur l'anhydride sulfurique et ses combinaisons (*Pogg. Ann.*, t. 159, p. 313; *Bull.*, t. 39, p. 179, 180).

I. Anhydride sélénioso-sulfurique. — L'anhydride sélénieux, chauffé doucement avec l'anhydride sulfurique, s'y combine; un excès de SO^3 dissout la combinaison, mais on peut chasser ce dernier par une distillation ménagée. L'auteur réalisait cette préparation dans un tube de verre coudé et fermé à une extrémité, et profitait de la volatilité de SO^3 pour que l'expérience fournit en même temps la composition du produit. Il faisait passer par distillation une certaine quantité de SO^3 dans le fond du tube, ajoutait une quantité pesée de SeO^2 , chauffait doucement vers 65° pendant 20 minutes, ce qui chassait hors du tube par distillation tout l'excès de SO^3 ; une pesée donnait le poids de la combinaison formée.

Deux analyses de ce genre ont donné 57,63 et 57,34 de SeO^2 6/0, ce qui correspond à la formule $\text{SeO}^2, \text{SO}^3$ ou $(\text{SeO}), \text{SO}^4$ (calcul. 57,98). Le sulfate sélénieux ainsi formé est très fusible et peut s'obtenir en beaux cristaux, il se décompose déjà à 100° avec perte de SO^3 ; l'eau le détruit avec une vive réaction.

II. *Anhydrides arsénioso-sulfuriques.* — En opérant de même, sauf remplacement de SeO^2 par de l'anhydride arsénieux en poudre, on recueille deux produits différents suivant la température de chauffe; vers 60° on obtient $\text{As}^2\text{O}^3, 6\text{SO}^3$, tandis que, vers 100° , il se forme le sel normal $\text{As}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$ ou $\text{As}^2(\text{SO}^4)^3$. Il y a lieu de remarquer que ces deux sulfates arsénieux sont différents d'une substance signalée par Reich en 1863 dans une cheminée de four à Freiberg; celle-ci était formée de $\text{As}^2\text{O}^3, \text{SO}^3$.

III. *Isolement de l'anhydride sulfurique.* — L'auteur a fait connaître dans un mémoire antérieur (*Pogg. Ann.*, t. 139, p. 480) des faits intéressants relatifs aux propriétés physiques de l'anhydride sulfurique. Ce corps, lorsqu'il a été distillé à la plus basse température possible, se présente sous la forme d'un liquide étheré, solidifiable à 15° , capable de rester longtemps surfondu, et fusible de nouveau sans résidu à 15° , tandis que l'anhydride ordinaire est partiellement formé d'une modification blanche, peu fusible. L'auteur s'est assuré que cette transformation allotropique est occasionnée par les moindres traces d'humidité; aussi il est très difficile de l'éviter.

L'anhydride liquide chimiquement pur se conserve indéfiniment sans modification en tube clos. Il faut soigneusement éviter l'introduction de vapeur d'eau au moment de la fermeture du tube; on y arrive au moyen d'un étranglement préalable de celui-ci; il faut encore que le tube soit fait d'un verre inattaquable.

Pour réaliser l'obtention d'un anhydride absolument anhydre, l'auteur rectifie, sur de l'anhydride phosphorique, l'anhydride sulfurique déjà aussi soigneusement préparé et purifié que possible.

L'opération se fait dans un tube de verre coudé; l'une des branches sert de récipient et forme un tube cylindrique compris entre deux parties étranglées, l'autre doit servir de cornue; au début, l'appareil est ouvert aux deux extrémités. On commence par introduire par l'extrémité postérieure l'anhydride phosphorique comprimé dans un petit tube de verre ouvert, puis l'on scelle cette extrémité du vase distillatoire. Après refroidissement du fond ainsi formé, on verse l'anhydride sulfurique par l'autre extrémité, on rassemble celui-ci au fond du tube et on scelle l'ouverture étranglée. On redresse l'appareil de manière que la

seconde branche forme réfrigérant à reflux, et on chauffe pendant huit heures vers 100° la première branche. L'anhydride sulfurique se déshydrate alors parfaitement au contact de Ph^2O^5 , en même temps la branche servant de récipient se trouve lavée à fond et débarrassée de toute trace d'hydrate; on change alors la position de l'appareil, de manière à recueillir l'anhydride sulfurique qui distille dans le récipient, et, après refroidissement, on fond à la lampe l'étranglement supérieur de celui-ci. On a isolé ainsi un échantillon de SO^3 chimiquement pur, pouvant se conserver indéfiniment, cristallisable au-dessous de 15° , fusible totalement à cette température.

Lorsqu'on refroidit un mélange des deux anhydrides sulfurique et phosphorique, il se dépose une combinaison bien cristallisée de ces deux corps. Le produit se dissocie dès le point d'ébullition de l'anhydride sulfurique. Sa composition est celle d'un phosphate sulfurique normal; $3\text{SO}^3, \text{Ph}^2\text{O}^5 = (\text{PhO}^4)_2(\text{SO}^3)_3$; il est décrit ultérieurement avec plus de détails.

L. B.

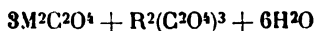
Sur les combinaisons de l'anhydride sulfurique avec les anhydrides phosphorique et iodique; R. WEBER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 86). — *Anhydrides sulfurique et phosphorique.* — On enferme, dans un tube de verre coudé, de

l'anhydride sulfurique chimiquement pur avec un excès d'anhydride phosphorique; on chauffe au bain-marie, puis on fait passer avec précaution dans l'autre branche le liquide qui s'est formé, de manière à séparer le résidu d'anhydride phosphorique non dissous. On laisse alors lentement refroidir, il se dépose de fines lamelles de la combinaison cherchée. Pour l'isoler, on décante en sens inverse après refroidissement afin d'enlever la plus grande partie de SO^3 , et le restant de celui-ci est chassé en chauffant les cristaux à une température de 25 à 30° . Le produit est, comme on voit, plus soluble à chaud qu'à froid dans l'anhydride sulfurique; il suffit de le chauffer au-dessus de 30° pour qu'il perde de l'anhydride sulfurique; si l'on porte la température jusqu'au point d'ébullition de ce dernier, il ne reste plus qu'une petite quantité d'anhydride sulfurique retenue par le résidu d'anhydride phosphorique. L'analyse a été faite en profitant de cette décomposition facile par la chaleur, on a pris un poids donné de substance cristalline après chauffage à 30° , puis on a noté la perte du poids après chauffage à 100° et dosé par la baryte le résidu d'acide sulfurique retenu par l'acide phosphorique; on a trouvé ainsi que le produit est un phosphate sulfurique normal $3\text{SO}^3, \text{P}^2\text{O}^5$ ou $(\text{PO}^4)_2(\text{SO}^3)_3$.

Anhydrides sulfurique et iodique. — En procédant semblablement, on obtient un anhydride iodicosulfurique; seulement, cette combinaison est bien plus stable que la précédente, et elle n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid. Au lieu donc d'opérer par refroidissement de la solution sulfurique faite à chaud, on évapore celle-ci à 60°, tout l'excès de SO^3 s'échappe, il reste des paillettes jaunâtres très brillantes du produit en question.

Par calcination à 100°, celui-ci se décompose, une certaine quantité d'anhydride sulfurique est retenue par l'anhydride iodique. L'analyse, conduite comme plus haut, a donné la composition $\text{I}^2\text{O}^5.3\text{SO}^3$, correspondant à celle du phosphate sulfurique. L.S.

Sur une nouvelle classe de sels cobaltiques; Fr. KEHRMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3101). — On sait que les hydrates de sesquioxides de la série de l'alumine se dissolvent dans l'acide oxalique et que ces solutions donnent des produits cristallins, lorsqu'on les mélange avec des oxalates alcalins ou alcalino-terreux. Particulièrement, on peut obtenir la série de sels doubles isomorphes, cristallisant en prismes clinorhombiques :



où $\text{M} = \text{K}, \text{AzH}^4, \text{Rb}, \text{Cs}$, ammoniums organiques et $\text{R} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}$.

L'auteur a essayé de préparer les sels doubles correspondants, formés par les sesquioxides de nickel et de cobalt; il a eu un échec complet pour le nickel, tandis qu'il a réussi à obtenir l'*Oxalate potassico-cobaltique* $3\text{K}^2\text{C}^2\text{O}^4 + \text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^3 + 6\text{H}^2\text{O}$. — On ajoute à de l'hydrate cobaltique fraîchement précipité un peu plus de 6 molécules de bioxalate de potassium et un peu d'acide oxalique, tous deux en poudre fine, puis assez d'eau froide pour former une masse épaisse qu'on abandonne à elle-même pendant deux ou trois semaines. On filtre alors la solution vert foncé qui s'est formée; s'il y a eu formation de cristaux, on dissout ceux-ci dans la quantité d'eau à 30° juste suffisante, on précipite la solution par un égal volume d'alcool fort. On recueille le précipité, on l'essore, et lorsque l'alcool s'est évaporé, on le reprend par le moins d'eau possible à 30°, et on évapore dans le vide la solution filtrée. On recueille ainsi des cristaux presque noirs, très bien formés, d'apparence clinorhombique, montrant en lames très minces un dichroïsme sensible dans les tons bleu foncé et vert émeraude.

Deux analyses par des procédés différents ont donné 43,5 et 43,41 0/0 d'anhydride oxalique C^2O^3 au lieu de 43,72 calculé par la formule.

Le sel, traité à froid par une solution saturée de sel marin, donne

comme dans le cas du sel de chrome correspondant, un sel triple $3\text{KNaC}^2\text{O}^4 + \text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4) + 6\text{H}^2\text{O}$ en beaux tétraèdres pyramidés. Par le chlorure de baryum, on a un sel double en aiguilles vertes peu solubles.

Les solutions du sel sont stables à la température ordinaire ; si l'on chauffe, il se dégage CO^2 et le cobalt passe au minimum. L'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins réduisent le sel au minimum ; l'acide carbonique et les alcalis précipitent à chaud de l'hydrate cobaltique ; l'ammoniaque n'agit pas à froid, et donne à chaud des dérivés des bases ammoniaco-cobaltiques. L. B.

Sur les combinaisons de l'uranium; G. ALIBEGOFF (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 223, p. 117-143). — *Sous-bromure (tribromure) d'uranium* UBr^3 . — Ce composé prend naissance lorsqu'on traite par un courant d'hydrogène pur et sec le tétrabromure d'uranium en fusion : on voit se former peu à peu des cristaux aiguillés, d'un brun foncé, très hygroscopiques. Ce composé se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, en donnant une solution pourpre, qui présente un spectre d'absorption semblable à celui du trichlorure d'uranium. Abandonnée à l'air, cette solution se colore en brun verdâtre, et laisse déposer une poudre rouge. Chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, le tribromure d'uranium fond et se sublime sans altération.

Tétroxyde d'uranium. — On n'a pas réussi à obtenir le tétroxyde d'uranium anhydre, en suivant les indications de Fairley (action du peroxyde d'hydrogène en présence d'acide sulfurique sur l'acétate ou sur le nitrate d'uranyle). Le tétroxyde hydraté, préparé par l'action de l'eau oxygénée sur le nitrate d'uranyle, et décrit par Fairley comme répondant à la formule $\text{UO}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$, ou $\text{UO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$, après dessiccation à 100° , renferme une quantité d'eau variable. Ce sel est d'ailleurs très hygroscopique. Séché à la température ordinaire, ou traité par l'alcool absolu, puis par l'éther absolu, il a pour composition $\text{UO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$. Chauffé au bain d'huile, il commence à se décomposer à 115° , et se convertit à 140° en un mélange d'hydroxyde et d'oxyde intermédiaire.

Uranates d'argent. — On sait que Guyard a décrit (*Bull.*, t. 1, p. 95) deux uranates d'argent répondant aux formules $\text{U}^2\text{O}^7\text{Ag}^2$ et $\text{U}^2\text{O}^{11}\text{Ag}^2$. Le premier de ces sels se produirait lorsqu'on introduit de l'oxyde d'argent dans une solution de nitrate d'uranyle. En répétant cette préparation, l'auteur n'a obtenu que des produits de composition variable. On peut néanmoins préparer le sel $\text{U}^2\text{O}^7\text{Ag}^2$ en chauffant au bain d'huile jusqu'à fusion un mélange de nitrate

d'argent cristallisé et d'uranate de potassium *amorphe* : en lavant le produit de la réaction à l'eau glacée, on obtient un résidu amorphe, rougeâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides dilués, et répondant à la formule ci-dessus.

L'uranate *cristallisé* de potassium ne fait pas la double décomposition avec le nitrate d'argent.

Quant au composé $U^2O^{11}Ag^3$, l'auteur n'a pu réussir à le reproduire.

Sesquisulfure d'uranium U^2S^3 . — On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sur du tribromure d'uranium récemment préparé, en élevant progressivement la température, tant qu'il se dégage de l'acide bromhydrique; puis on laisse refroidir dans un courant de gaz carbonique. Les gaz employés doivent être purs et exempts d'oxygène. On obtient finalement un composé gris noirâtre, conservant la forme cristalline du tribromure employé. Ce corps se décompose à l'air avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Les acides chlorhydrique, bromhydrique et nitrique dilués sont à peu près sans action sur lui. L'acide nitrique fumant l'attaque avec incandescence, l'eau régale l'oxyde entièrement sans donner de réaction vive.

Monosulfure d'uranium US . — On fait passer un courant d'hydrogène pur sur du sesquisulfure d'uranium chauffé au rouge, tant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré. On obtient un corps noir, amorphe, pulvérulent, répondant à la formule ci-dessus. Ce composé se comporte vis-à-vis des acides comme le sesquisulfure.

D'après les formules des composés précédents, l'auteur pense que l'uranium doit être rapproché du chrome, dont il est beaucoup plus voisin que le tungstène et le molybdène.

AN. F.

Notices; L. PEBAL (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 322, p. 160). — *Carbure de nickel*. — On sait que le nickel en fusion jouit de la propriété de dissoudre le carbone. En chauffant au rouge blanc pendant deux heures un mélange d'oxydure de nickel et de charbon de sucre, on a obtenu un carbure de nickel dont la teneur en carbone varie suivant que le refroidissement a été lent (A) ou rapide (B).

	A.	B.
Carbone total	1,25	1,39
Graphite.....	0,98	0,78
Carbone combiné.....	0,29	0,61

Sur l'eau de cristallisation du ferrocyanure de sodium. — Le ferrocyanure de sodium $Fe(CAz)^6Na^4$ cristallise avec 10 molécules d'eau, et non avec 12 molécules, comme l'indiquent la plupart des ouvrages classiques.

AN. F.

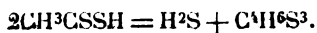
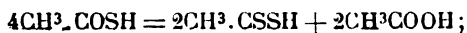
CHIMIE ORGANIQUE.

Méthylate et éthylate de potassium; DE FORCRAND (*C. R.*, 1886, t. 102, p. 1263). — Le méthylate de potassium s'obtient en dissolvant le potassium dans l'alcool méthylique anhydre et chassant l'alcool en excès à 200° dans un courant d'hydrogène. C'est une matière solide, blanche, poreuse, très avide d'eau et se colorant à l'air. La composition est CH^3KO .

L'éthylate $\text{C}^2\text{H}^5\text{KO}$ se prépare de la même façon et a des propriétés analogues.

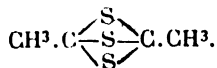
De l'étude calorimétrique de ces composés et des composés correspondants du sodium, il ressort que l'eau agit comme l'alcool méthylique sur le sodium, tandis que, pour le potassium, l'alcool éthylique et l'eau donnent les mêmes nombres de calories. P. A.

Sur le trisulfure d'éthényle; J. BONGARTZ (*D. ch.*, G., t. 19, p. 2182). — Lorsqu'on traite l'acide thiacétique par le chlorure de zinc fondu, le mélange s'échauffe à peine, laisse dégager de l'hydrogène sulfuré et se prend au bout de douze heures en une masse cristalline, surnagée par une couche d'acide acétique. On purifie les cristaux par lavage à l'acide chlorhydrique, ébullition avec de la potasse et cristallisation dans l'alcool bouillant : on obtient finalement des cristaux incolores, très solubles dans l'éther et le chloroforme, peu solubles dans l'alcool bouillant, insolubles dans l'eau, fusibles à 224-225°. Chauffé au-dessus de son point de fusion, ce corps se sublime partiellement, tandis qu'une autre portion se décompose vers 300°. Ce corps répond à la formule $\text{C}^2\text{H}^2\text{S}^3$. Sa formation s'explique par les équations :



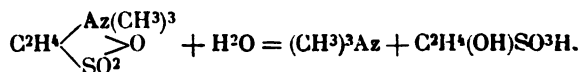
Ce composé est à peine attaqué par la potasse ou par le sulfhydrate de potassium à 200-220°. Oxydé par le permanganate de potassium, il donne des produits qui n'ont pas encore pu être complètement étudiés, mais parmi lesquels semblent être des sulfones.

L'auteur l'envisage comme le trisulfure d'éthényle et lui attribue la constitution



AD. F.

Dérivés de la taurine; J.-W. JAMES [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 34, p. 348]. — La triméthyltaurine, soumise à l'ébullition avec de l'hydrate de baryte, se dédouble en triméthylamine et acide iséthionique, suivant l'équation



La cyanamide est sans action sur la triméthyltaurine, même à la température de 120°.

L'acide iodhydrique concentré décompose à 200° la triméthyltaurine en donnant des produits qui paraissent être des mercaptans, et parmi lesquels on n'a pu retrouver d'iodure de méthyle.

Lorsqu'on traite par le gaz ammoniac une solution éthérée de chlorure β -chloréthylsulfonique $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}(\text{SO}^2\text{Cl})$, on obtient un précipité blanc qui paraît renfermer $\text{C}^2\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{AzH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}^2 \end{array} + 2\text{AzH}^4\text{Cl}$. Traité

par l'oxyde d'argent et l'eau à la température du bain-marie, ce corps fournit une sorte de gomme présentant la composition de l'éthane sulfonimide $\text{C}^2\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{AzH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}^2 \end{array}$. Ce corps fond entre 45 et 50°;

il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante; sa saveur est amère. Sa solution dissout l'oxyde mercurique, en donnant une combinaison

$\left(\text{C}^2\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{Az} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}^2 \end{array} \right)_2\text{Hg}$, qui forme une poudre blanche amorphe.

AD. F.

Dérivés haloïdes monosubstitués de l'acétonitrile; L. HENRY (*C. R.*, 1886, t. 102, p. 413). — *Acétonitrile monoïodé* $\text{CH}^3\text{I}-\text{CAz}$. — Ce corps se prépare en faisant bouillir au réfrigérant ascendant une solution alcoolique d'iodure de sodium et de $\text{CH}^3\text{Cl}-\text{CAz}$, le seul composé haloïde connu de l'acétonitrile. L'iodure se présente sous la forme d'une huile quand on chasse l'alcool. C'est un liquide incolore, brunissant à la lumière, d'une odeur piquante, excitant le larmoiement, très corrosif. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans les solvants organiques. $D = 2,3065$. Il bout à 186°-187°. Il se décompose lentement en présence de l'eau. L'acétate d'argent le transforme en $\text{CH}^3\text{O}(\text{COCH}^3)-\text{CAz}$.

L'acétonitrile monobromé se prépare en traitant le dérivé chloré par le brome au sein de l'eau. On lave à la potasse et on

extrait le produit par l'éther. C'est un corps analogue au précédent, d'une densité de 1,7710, bouillant à 148-150°.

On peut conclure de ces nouvelles réactions venant s'ajouter aux précédentes (t. 44, p. 454 et 455) que le voisinage de l'azote et des corps halogènes exerce une action volatilissante; les corps présentant cette particularité ont une odeur piquante, excitent le larmolement, attaquent les muqueuses. Les dérivés iodés sont plus corrosifs ou rubéfiants que les dérivés chlorés.

P. A.

Sur une créatinine nouvelle, l'éthylamido-acétoeyamidine, et sur la formation des créatinines et des créatines; E. DUVILLIER (C. R., 1886, t. 102,

p. 211). — L'éthylamido-acétocyamidine $AzH = \begin{matrix} AzH & \text{---} & CO \\ & & | \\ & & Az(C^2H^5) \end{matrix}$ — CH^3

se forme lorsqu'on abandonne une solution aqueuse concentrée d'éthylglycocolle et de cyanamide. Ce corps est en lamelles aplaties, anhydres, solubles dans 11,5 fois leur poids d'eau à 25°, moins solubles dans l'alcool.

La formation de cette créatinine complète la série des créatines et créatinines, dont l'auteur a réalisé la synthèse. On peut conclure de ses recherches que : les acides amidés en AzH^2 fournissent des créatines, les acides dérivés de la méthylamine fournissent des créatinines, à l'exception des deux premiers termes; enfin les acides dérivés de l'éthylamine ne donnent que des créatinines.

P. A.

Sur quelques dérivés de l'acide pyruvique; G. GERSON (D. ch. G., t. 19, p. 2963). — Lorsque, à de l'alcool

bouillant, tenant en suspension du cyanure de potassium, on ajoute goutte à goutte de l'acide pyruvique, on obtient, par refroidissement, des cristaux fusibles à 151° du sel de potassium de la

cyanhydrine de l'acide pyruvique, $CH^3.C \begin{matrix} OH \\ \diagup \\ CO^2K. \\ \diagdown \\ CAz \end{matrix}$ Ce sel, traité par

l'iode d'éthyle en solution alcoolique, fournit l' α -cyano- α -oxypro-

pionate d'éthyle $CH^3.C \begin{matrix} OH \\ \diagup \\ CO^2C^2H^5 \\ \diagdown \\ CAz \end{matrix}$, huile lourde difficile à purifier.

Éther α -anilido- α -cyanopropionique $CH^3.C \begin{matrix} AzH.C^2H^5 \\ \diagup \\ CO^2C^2H^5 \\ \diagdown \\ CAz \end{matrix}$.—L'huile

dont il vient d'être question, traitée en solution alcoolique à 80° pendant vingt-quatre heures par l'aniline, fournit un éther qui

cristallise dans l'alcool étendu en beaux prismes transparents, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans la benzine, fusibles à 101°,5, répondant à la formule ci-dessus.

Éther anilido-isosuccinamique $\text{CH}^3.\text{C} \begin{cases} \text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{COAzH}^2 \end{cases}$. — On obtient

ce corps en laissant le précédent en contact avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissous; on verse la solution dans l'eau et on neutralise par l'ammoniaque; il se forme un précipité brun qui, purifié par cristallisation dans la benzine, se présente sous la forme de fines aiguilles blanches fusibles à 86°, insolubles dans l'eau froide et la ligroïne, solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'acide chlorhydrique, l'alcool, la benzine. Le chlorhydrate est très soluble dans l'eau.

Par ébullition avec la soude, l'amide perd de l'acide carbonique et fournit un acide qui fond à 160°, répond à la formule $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{AzO}^2$ et aux propriétés indiquées par Stephan et Tiemann pour l'acide α -anilidopropionique (t. 39, p. 356).

Éther α -orthotoluido- α -cyanopropionique $\text{CH}^3.\text{C} \begin{cases} \text{AzHC}^7\text{H}^7 \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CAz} \end{cases}$. —

En faisant digérer pendant huit heures à 80° l'éther α -cyano- α -oxypropionique avec l'orthotoluidine, on obtient par évaporation des groupes d'aiguilles vertes, qui deviennent blanches après plusieurs cristallisations, fondent à 93°, et sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool chaud et la benzine.

Éther orthotoluido-isosuccinamique $\text{CH}^3.\text{C} \begin{cases} \text{AzHC}^7\text{H}^7 \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{COAzH}^2 \end{cases}$. — Après

avoir laissé le corps précédent en contact pendant vingt-quatre heures avec de l'acide sulfurique concentré, on verse le tout dans l'eau et on neutralise par l'ammoniaque; il se sépare une masse gommeuse, qui, purifiée par plusieurs cristallisations, fournit de longues aiguilles transparentes, assez solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool et la benzine. L'ébullition avec la potasse fournit un acide fusible à 116°, répondant à la formule de l'acide orthotoluidopropionique $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{AzHC}^7\text{H}^7)\text{CO}^2\text{H}$.

Éther α -paratoluido- α -cyanopropionique. — La paratoluidine ne réagit comme son isomère qu'à 100°, et au bout de soixante-douze heures; on obtient une masse gommeuse brune, qui devient cristalline après un long séjour dans le vide et fournit, après plusieurs cristallisations, de petites aiguilles brunâtres, fusibles à

80°, 5, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans la benzine.

L'éther α -cyano- α -oxypropionique réagit sur la phénylhydrazine; après douze heures de contact à 60°, on obtient, par évaporation, de belles aiguilles jaunes, fusibles à 116°, dont les propriétés répondent à celles de l'éther phénylhydrazine-pyruvique de Fischer, $\text{CH}^3.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Az}^3\text{H}.\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{CO}^2\text{C}^3\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ (t. 49, p. 388).

Éther α -naphtylamido- α -cyanopropionique, $\text{CH}^3.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzHC}^{10}\text{H}^7 \\ \text{CO}^2\text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{CAz} \end{smallmatrix}$.

— En traitant de l'éther oxycyanopropionique par l' α -naphtylamine à 80° pendant douze heures, on obtient une masse noire qui, après de nombreuses cristallisations dans l'alcool étendu, fournit de petites lamelles blanches fusibles à 134°, assez solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool et dans la benzine.

Éther α -naphtylamido-isosuccinamique $\text{CH}^3.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzHC}^{10}\text{H}^7 \\ \text{CO}^2\text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{COAzH}^3 \end{smallmatrix}$ — Pré-

paré comme les composés analogues déjà décrits, ce corps se présente sous la forme de longues aiguilles blanches, assez solubles dans l'eau chaude, avec laquelle on obtient une fluorescence verte, très solubles dans l'alcool et dans la benzine.

Éther α -(β -naphtylamido)- α -cyanopropionique. — Après vingt-quatre heures d'ébullition de l'éther oxycyanopropionique avec la β -naphtylamine, on obtient de petits groupes d'aiguilles presque insolubles dans l'eau et dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool chaud et dans la benzine, qui se décomposent, en brunissant et sans fondre, vers 200°.

[A. FB.]

Note sur les sels de calcium de l'acide malique;
Fr. IWIG et O. HECHT (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 333, p. 166). — *Malate acide de calcium*. — Ce sel répond à la formule



L'eau ne peut être déterminée que par la combustion, et non par une mesure directe; le sel perd en effet dans le vide sec une partie de son eau de cristallisation sans atteindre un poids constant; il en est de même par la dessiccation à chaud. Ce sel, supposé anhydre, présente les solubilités suivantes. 100 parties d'eau dissolvent :

A 15°.....	1,287	A 57°.....	32,236
17°.....	1,386	68°.....	13,127
45°.....	3,514	78°.....	7,487

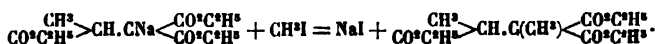
Malate neutre de calcium. — Séché à la température ordinaire, ce sel répond à la formule $C^4H^4O^5Ca + 3H^2O$, lorsqu'il a cristallisé à la température ordinaire. Les cristaux, obtenus en évaporant sa solution au bain-marie, renferment une quantité d'eau comprise entre 1 et 2 molécules. Supposé anhydre, ce sel présente les solubilités suivantes. 100 parties d'eau dissolvent :

A 15°.....	0,839	A 69°.....	0,628
45°.....	0,711	72°.....	0,663
58°.....	0,566	75°.....	0,643
65°.....	0,600	80°.....	0,724
67°.....	0,612	86°.....	0,737

Malate basique de calcium $C^4H^4O^5(Ca.OH)^2 + 9H^2O$ (?). — Ce sel, qui n'a pas encore été décrit, se dépose au bout de quelques minutes sous la forme de grumeaux, lorsqu'on verse une solution aqueuse d'acide malique (1/2 mol.) dans un lait de chaux clair (1 mol.).

AD. F.

Sur l'acide hydropyrocinchonique (diméthylsuccinique); C. A. BISCHOFF et C. RACH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 224, p. 54-89). — Lorsqu'on soumet l'éther propényltricarbonique en solution alcoolique à l'action simultanée du sodium et de l'iode de méthyle, à la température du bain-marie, on le convertit en éther $\alpha\beta$ -diméthyl-éthényltricarbonique, suivant l'équation



Pour isoler le nouvel éther, on chasse l'alcool par distillation au bain-marie, on lave le résidu avec de l'eau, et on le distille dans le vide. On obtient ainsi un liquide huileux, incolore, bouillant à 205-215° sous 125 millimètres, et à 268-271° à la pression ordinaire. Ce corps a une densité de 1,0745 à 15°.

En saponifiant cet éther par la potasse alcoolique, on obtient l'acide $\alpha\beta$ -diméthyl-éthényltricarbonique sous la forme de cristaux blancs, fusibles à 156-158°, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

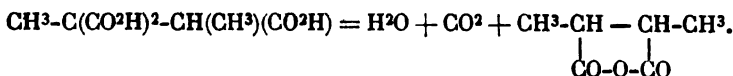
Le sel de baryum $(C^7H^7O^6)^2Ba^2$ est un précipité amorphe, peu soluble.

Le sel de calcium $(C^7H^7O^6)^2Ca^2$ est amorphe, et assez soluble dans l'eau.

Les sels de plomb, de cuivre et de fer sont amorphes.

Maintenu à la température de 160°, l'acide $\alpha\beta$ -diméthyl-éthényl-

tricarbonique perd de l'eau et de l'acide carbonique, suivant l'équation



L'anhydride diméthylsuccinique ainsi formé cristallise dans l'éther en lamelles incolores, fusibles à 87°. Il se dissout dans l'eau, lentement à froid, rapidement à chaud, en se transformant en acide diméthylsuccinique $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}_4$.

Le sel de calcium $\text{C}^6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise en beaux prismes.

Le sel d'argent $\text{C}^6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ag}^2$ est un précipité blanc, cristallin.

L'acide diméthylsuccinique peut encore être préparé par les procédés suivants :

1° On peut partir de l'éther diméthylacétylsuccinique



qui prend lui-même naissance, soit par l'action de l'iodeure de méthyle et de l'éthylate de sodium sur l'éther méthylacétylsuccinique, soit par l'action de l'éther α -bromopropionique et de l'éthylate de sodium sur l'éther méthylacétylacétique. Il suffit de traiter cet éther diméthylacétylsuccinique par le triple de la quantité de potasse nécessaire à sa saponification. On obtient ainsi de l'acide diméthylsuccinique identique avec celui qui prend naissance au moyen de l'acide diméthyléthényltricarbonique.

2° On peut partir de l'éther diméthylacétylène-tétracarbonique $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}^2\text{H}_5)_2$. On prépare ce dernier en traitant par l'éthylate de sodium et l'iodeure de méthyle l'éther acétylène-tétracarbonique $(\text{CO}_2\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{CH-CH}(\text{CO}_2\text{C}^2\text{H}_5)_2$. C'est un liquide incolore, bouillant de 245 à 254° sous la pression de 170 millimètres; sa densité à 15° est 1,114. Chauffé avec un excès de potasse alcoolique, il donne de l'acide diméthylsuccinique.

Les rendements en éther diméthylacétylène-tétracarbonique sont faibles : le produit principal de la réaction est l'éther monométhylacétylène-tétracarbonique. Dans la saponification, celui-ci se convertit en acide monométhylsuccinique (pyrotartrique) $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}_4$. Pour augmenter les rendements en acide diméthylsuccinique, il convient d'isoler d'abord l'éther acétylène-tétracarbonique disodé, et de le chauffer ensuite à 180-200° avec de l'iodeure de méthyle.

3° L'éther malonique, traité successivement par l'éthylate de

sodium et par l'iodure de méthyle, se convertit en éther méthylmalonique bouillant à 194-197°. En traitant ce dernier par le chlore tant qu'il se produit de l'acide chlorhydrique, on obtient l'éther chlorométhylmalonique $(\text{CH}_3)\text{CCl}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)^2$, liquide bouillant à 226-230°.

On n'a plus qu'à faire réagir ce dernier sur l'éther méthylmalonique sodé pour obtenir une petite quantité d'éther diméthylacétylène-tétracarbonique, qu'on pourra convertir en acide diméthylsuccinique par les procédés précédemment indiqués.

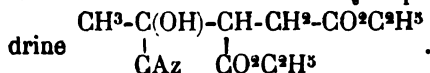
4° L'action de l'iode sur l'éther méthylmalonique sodé fournit facilement, mais avec des rendements médiocres, l'éther diméthylacétylène-tétracarbonique.

En terminant ce long mémoire, les auteurs font observer que le point de fusion de l'acide diméthylsuccinique n'est pas assez caractéristique pour permettre de l'identifier; une propriété beaucoup plus saillante est celle que présente cet acide de fournir par la chaleur un anhydride distillable et cristallisable.

Ils ajoutent enfin une série de considérations théoriques et de formules de structure que nous ne pouvons reproduire ici, et relatives aux acides pyrocinchonique, cinchonique, térébique et diatérébique, cinchoméronique, etc.

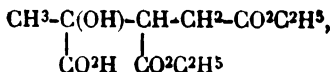
AD. F.

Action de l'acide cyanhydrique naissant sur l'acétylsuccinate d'éthyle; C. RACH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 224, p. 35-54). — L'acétylsuccinate d'éthyle, préparé d'après la méthode de Conrad par l'action du sodium sur un mélange d'éthers monochloracétique et acétylacétique en solution alcoolique, fixe l'acide cyanhydrique naissant (développé au moyen du cyanure de potassium et de l'acide chlorhydrique) pour fournir une cyanhy-



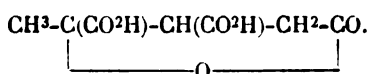
Ce composé constitue une huile brunâtre, qui répand une forte odeur d'acide cyanhydrique, et qui ne peut être distillée sans décomposition.

Traitée à la température ordinaire par 3 volumes d'acide chlorhydrique concentré, cette cyanhydrine se saponifie, en donnant du sel ammoniac qui se dépose et un nouvel éther



qui reste en solution.

On achève la saponification par ébullition avec la potasse; on neutralise ensuite par l'acide acétique et on précipite par l'acétate de plomb. Le précipité, en suspension dans l'eau, est décomposé à chaud par l'hydrogène sulfuré, et la solution filtrée fournit, par évaporation dans le vide, des cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'éther. On obtient finalement des prismes fusibles à 168°, ayant pour formule $C^7H^8O^6$, et pour constitution

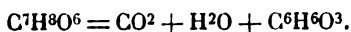


L'auteur appelle ce composé $\beta\gamma$ -dicarboxy- γ -valérolactone.

La $\beta\gamma$ -dicarboxy- γ -valérolactone fonctionne comme acide bibasique. Saturée par les carbonates de baryum ou de calcium, elle fournit des combinaisons amorphes répondant aux formules $C^7H^6O^6\text{Ba}$ et $C^7H^6O^6\text{Ca}$.

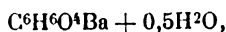
Par ébullition avec les hydrates de chaux et de baryte, elle donne des sels amorphes ayant pour composition $(C^7H^7O^7)^2\text{Ba}^2$ et $(C^7H^7O^7)^2\text{Ca}^2$.

Soumise à la distillation sèche, la $\beta\gamma$ -dicarboxy- γ -valérolactone commence à se décomposer vers 170°; à 240° la décomposition devient plus active; il passe de l'eau, de l'acide carbonique et un liquide huileux qui cristallise dans le récipient. Soumis à quelques cristallisations dans l'alcool, ce dernier composé se présente en grandes lamelles fusibles à 95°, et répondant à la formule $C^6H^6O^3$. La décomposition pyrogénée s'est donc produite suivant l'équation



Le composé $C^6H^6O^3$ est soluble dans les carbonates alcalins. En traitant la solution potassique par le nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc, formé d'aiguilles blanches, solubles dans l'eau bouillante, et ayant pour formule $C^6H^6O^4\text{Ag}^2$.

On obtient par le même procédé un sel barytique



cristallisé en fines aiguilles blanches.

Le sel de calcium $C^6H^6O^4\text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$ forme des prismes transparents.

Les sels précédents ne sont pas décomposés par l'acide carbonique: il semble résulter de là que le composé $C^6H^6O^3$ est l'anhydride d'un acide bibasique, et non une lactone.

Traité par l'ammoniaque, le composé $C^6H^6O^3$ donne une solution qui fournit par évaporation au bain-marie des cristaux fusibles

à 118°, solubles dans l'eau et dans l'alcool, et ayant pour formule $C^6H^7AzO^2$. La réaction peut donc être exprimée par l'équation



L'aniline donne lieu à une réaction analogue. Si l'on chauffe au bain d'huile à 180-190° un mélange d'aniline et du corps $C^6H^6O^3$, il distille de l'eau, et il reste pour résidu un composé cristallin, fusible à 96°, soluble dans l'alcool, et ayant pour formule $C^{12}H^{11}AzO^2$.

Le composé $C^6H^6O^3$ ne paraît pas pouvoir donner avec le brome de dérivé d'addition.

L'amalgame de sodium à 4 0/0 est sans action sur lui.

Traité par la poudre de zinc et l'acide sulfurique, il donne un dérivé d'hydrogénation, soluble dans l'éther, et ayant pour formule $C^6H^{10}O^4$. Ce dernier corps se présente en prismes qui se décomposent à 186-187° suivant l'équation



Le corps $C^6H^8O^3$ cristallise dans l'éther en lamelles fusibles à 87°.

AD. F.

Hexylglycérine dérivée de l'allyldiméthylcarbinol; P. ORLOFF (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 333, p. 351-368). —

Préparation. — L'auteur a d'abord cherché à obtenir la triacétine de l'hexylglycérine. A cet effet, l'acétate d'allyldiméthylcarbinol (préparé en chauffant l'alcool avec de l'anhydride acétique à 140-150°) a été dissous dans l'acide acétique et additionné de brome jusqu'à commencement de trouble dans la liqueur; on a chauffé ensuite cette solution avec de l'acétate d'argent, d'abord au bain-marie pendant quatre jours, puis avec une nouvelle quantité d'acétate d'argent à 120° pendant une semaine. Le produit de la réaction, filtré, concentré au bain-marie et lavé à la soude, a été repris par l'éther, et la solution étherée soumise à la distillation fractionnée dans le vide. Le produit se décompose à chaque distillation en perdant de l'acide acétique; la majeure partie passe à 120-125°, sous 16 millimètres de pression : elle est formée de la *diacétine* d'un *hexénylglycol* $C^6H^{10}(OC^2H^3O)^2$, et est susceptible de s'unir directement au brome. Une petite quantité de la *triacétine* a pu être recueillie à 160-180° sous la même pression : c'est un liquide doué d'une odeur étherée agréable.

La triacétine se décomposant par la distillation dans le vide, l'auteur est parti de la dibromhydrine, préparée par fixation directe du brome sur l'allyldiméthylcarbinol. Les essais de saponification par l'eau bouillante ou par l'oxyde de plomb n'ont fourni que des ma-

tières résineuses. On parvient à saponifier la dibromhydrine en la faisant réagir sur l'hydrate de baryte à la température ordinaire pendant un mois. On élimine ensuite la baryte par l'acide sulfurique, l'acide bromhydrique par le carbonate de plomb; on évapore à sec, on reprend par l'alcool, et finalement on distille dans le vide.

L'hexylglycérine $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} - \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_2)_3$ est un sirop épais, de saveur sucrée, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle bout à 164-166°, sous 15-16 millimètres de pression, et possède à 0° une densité de 1,0936.

Traitée à la température ordinaire par l'acide iodhydrique fumant en présence d'un peu de phosphore, elle fournit au bout de trois jours un iodure alcoolique, distillable avec la vapeur d'eau et bouillant sous la pression ordinaire à 140-150°. (Iodure d'hexyle tertiaire?) Traité par la potasse alcoolique cet iodure donne un hydrocarbure bouillant à 64-67° (diméthyléthyléthylène?). Le liquide acide d'où l'on a séparé l'iodure fournit par l'addition d'eau une petite quantité d'un dépôt cristallin, fusible à 212°, dont la composition n'a pas été établie.

La *monochlorhydrine* de l'hexylglycérine peut être obtenue par l'action de l'acide hypochloreux sur l'allyldiméthylcarbinol. Le produit de la réaction, évaporé à froid dans le vide, et repris par l'éther, se présente sous la forme d'un liquide épais, incolore. Traitée par une solution aqueuse concentrée de potasse, la monochlorhydrine se transforme en hexylglycérine. Traitée en solution étherée par la potasse alcoolique, elle fournit des produits liquides, incolores, et bouillant de 171 à 178°.

La *mono-iodhydrine* prend naissance par l'action simultanée de l'iode et de l'oxyde mercurique sur une solution aqueuse d'allyldiméthylcarbinol. C'est un liquide épais, brunâtre, soluble dans l'éther.

Les essais tentés pour obtenir la *dichlorhydrine* (ou un composé renfermant HCl en moins), par l'action du chlore sur l'allyldiméthylcarbinol en solution étherée ou en solution aqueuse, ont fourni des produits distillant dans le vide sans présenter de point fixe, et dont la teneur en chlore ne paraît correspondre à aucune formule.

AD. F.

La dichlorhydrine de la mannite et sa réduction;
A. SIWOLOBOFF (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 232, p. 368-375). — Pour préparer la mannite dichlorhydrique, l'auteur a eu d'abord recours au procédé de G. Bouchardat : ce procédé consiste à chauffer

pendant quinze heures à 100°, la mannite avec 15 fois son poids d'acide chlorhydrique saturé à 0°, et à évaporer ensuite la solution à froid dans le vide : au bout de deux à trois mois, on voit se déposer des cristaux de mannite dichlorhydrique. Ce procédé peut être modifié avantageusement, au point de vue du temps nécessaire à la préparation : il suffit d'employer de l'acide chlorhydrique d'une densité de 1,19 et d'en prendre 10 fois le poids de la mannite, pourvu qu'on chauffe à 105° pendant vingt heures. On peut ainsi, dans le même laps de temps, obtenir 500 fois plus de dichlorhydrine qu'en se plaçant dans les conditions indiquées.

Les essais de réduction de la mannite dichlorhydrique par le zinc et l'acide chlorhydrique, par l'hydrogène naissant développé par l'électrolyse, par la poudre de zinc et l'alcool, par le magnésium métallique en présence d'un peu de chlorure de platine, n'ont donné aucun résultat : on retrouve le produit primitif inaltéré. On a eu alors recours à l'amalgame de sodium en présence de l'eau. Ce n'est pas une réduction qui se produit alors, mais un enlèvement de 2 molécules d'acide chlorhydrique. Pour isoler le produit formé, on neutralise par l'acide sulfurique, on concentre la solution, et on reprend le produit par l'alcool absolu. Celui-ci abandonne par évaporation le β -mannide $C_6H^{10}O^4$.

Le β -mannide forme de grands prismes brillants fusibles à 119°, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Il distille à 205-210°, sous 16 millimètres de pression. Chauffé doucement à la pression ordinaire, il se sublime à 140°. Il possède une saveur sucrée et présente le pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = 94^\circ,05$.

Le β -mannide n'est pas altéré par l'eau à 100°, ni même à 160°. Il réduit aisément le nitrate d'argent ammoniacal.

AD. F.

Sur l'arabinose; H. KILIANI (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3029).—L'arabinose se prépare, comme l'a indiqué Bauer (*t. 44*, p. 331, et *t. 46*, p. 682), au moyen de la gomme de cerisier : 1 partie de gomme est chauffée à 100°, au bain-marie, avec 8 litres d'acide sulfurique à 20/0. On neutralise la liqueur avec de l'eau de baryte saturée à chaud, on évapore, en agitant constamment, à un petit volume, et on épuise le résidu par de l'alcool à 96 0/0. La liqueur limpide est siphonnée; le résidu de la distillation de l'alcool, évaporé à l'état de sirop clair, est de nouveau épuisé par l'alcool. On obtient, par évaporation de la solution alcoolique, des cristaux blancs et suffisamment purs d'arabinose; on peut les purifier par cristallisation dans 6 à 7 fois leur poids d'alcool de densité 0,825. Les eaux-mères en fournissent une nouvelle quantité.

L'arabinose ainsi obtenu est caractérisé par son pouvoir rotatoire $\alpha_D = +105^{\circ},1$ (au lieu de $104^{\circ},4$, nombre donné par Scheibler), par l'action de l'acide azotique, qui ne donne pas trace d'acide muçique, et par son oxydation au moyen du brome, qui donne de l'acide arabonique, comme l'a indiqué Bauer.

Préparation et composition de l'acide arabonique. — On dissout 20 grammes d'arabinose dans 100 grammes d'eau et on ajoute 48 grammes de brome. Quand la réaction est terminée, au bout d'une heure environ, on traite par l'oxyde d'argent, on filtre, on fait bouillir pendant un quart d'heure avec du carbonate de calcium, et on concentre la liqueur. Il se dépose au bout de douze heures une masse d'aiguilles soyeuses, qui, suivant l'auteur, répondent à la formule $(C^5H^9O^6)^2Ca + 5H^2O$, et non à la formule $(C^6H^9O^6)^2Ca + 6H^2O$ qu'indique Bauer, les chiffres de cet auteur concordant d'ailleurs mieux avec ceux exigés par la première formule.

D'après cela, l'acide arabonique serait un *acide tétroxyvalérianique*, $C^5H^{10}O^6$. L'analyse du sel de baryum, qui cristallise sans eau en lamelles blanches microscopiques, confirme cette formule.

D'après l'auteur, l'arabinose serait une α -acétone, que l'action du brome scinderait en acide arabonique d'une part, et de l'autre en acides carbonique et formique; de fait, la formation de ces deux acides a été constatée dans cette réaction.

Action de l'acide cyanhydrique sur l'arabinose. — 1 partie d'arabinose est chauffée au bain-marie à 100° , avec 1 partie d'eau, jusqu'à dissolution complète; puis on ajoute après refroidissement la quantité équivalente d'acide cyanhydrique à 60-70 0/0; on abandonne le vase parfaitement clos à la température ordinaire. Au bout de huit jours, il s'est déposé une poudre cristalline; on ajoute au liquide son volume d'eau, et on sépare les cristaux. Ce sont des aiguilles microscopiques, insolubles dans l'alcool fort et dans l'éther, très peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, perdant de l'ammoniaque par ébullition avec l'eau. Ce corps est soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu, et le bichlorure de platine donne avec la solution un précipité abondant de chloroplatinate d'ammonium; les alcalis caustiques dégagent à chaud de grandes quantités d'ammoniaque. La substance nouvelle ne réduit pas la liqueur de Fehling. Ces propriétés répondent à celle de l'*amide de l'acide arabinose-carbonique*, $C^7H^{15}O^7Az$. Cette amide jaunit vers 130° et se décompose totalement à 160° .

Par ébullition avec l'eau de baryte et précipitation par l'acide

sulfurique, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on transforme l'amide en une masse cristalline qui, purifiée par cristallisation dans l'eau, fournit des aiguilles incolores, peu solubles dans l'alcool, à réaction neutre, de *lactone de l'acide arabinose-carbonique*, $C_7H^{12}O_7$. Cette lactone se ramollit vers 145-150°; son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = -54^{\circ},8$; ces propriétés la rapprochent de la lactone de l'acide dextrose-carbonique (t. 48, p. 679 et 680); mais ce dernier corps cristallise bien plus facilement, et on ne peut que difficilement obtenir la nouvelle lactone en prismes orthorhombiques mesurables. De plus, l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide arabinose-carbonique fournit une lactone, et pas d'acide heptylique normal.

Par une ébullition d'un quart d'heure avec les carbonates la nouvelle lactone fournit les sels correspondants; l'auteur a étudié les sels de baryum et de calcium, tous deux amorphes; la solution concentrée du sel de calcium devient facilement gélatineuse.

La liqueur, qui a laissé déposer l'amide de l'acide arabinose-carbonique, contient surtout le sel d'ammonium de cet acide. Traitée par un excès d'eau de baryte et bouillie jusqu'à disparition de l'odeur d'ammoniaque, elle fournit, après traitement à l'acide sulfurique et évaporation à consistance sirupeuse, par addition d'un cristal de lactone, une masse cristalline qu'on purifie par lavage à l'alcool. On obtient ainsi une nouvelle quantité de lactone de l'acide arabinose-carbonique.

A. FB.

Action de l'acide nitrique sur le diphenyléthane dissymétrique; R. ANSCHÜTZ et E. ROMIG (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 232, p. 327-351).— Le diphenyléthane a été préparé suivant les indications de Silva, par l'action du chlorure d'éthylidène sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium. On obtient ainsi 60 0/0 du rendement théorique.

Le carbure, dissous dans l'acide acétique, a été traité par la quantité d'acide nitrique nécessaire à la formation d'un dérivé dinitré. Lorsque la réaction est calmée, on chasse l'acide acétique au bain-marie, et on obtient par le refroidissement un dépôt d'aiguilles blanches, qui, après cristallisation dans l'acide acétique, fondent à 106-107°: ce corps est l'*éther mononitreux du glycol diphenyléthylénique*.

Les eaux-mères, traitées par l'eau, laissent déposer un liquide huileux qui se prend bientôt en masse; on lave à l'eau et à la soude, et on fait cristalliser dans l'alcool: on obtient des aiguilles

d'un jaune foncé, fusibles à 148-149°, qui paraissent être l'éther dinitreux du même glycol.

Les eaux-mères alcooliques abandonnent par évaporation des cristaux d'un jaune clair, fusibles à 87-88°, constituant l'éther nitreux de l'alcool diphenylvinyle.

Enfin, les dernières eaux-mères, distillées dans le vide, fournissent à 161-162°, sous 11 millimètres de pression, de la benzophénone, fusible à 48°.

Diphényléthylène-glycol mononitreux $(C^6H^5)_2C(OH)-CH^3.AzO^3$. — Oxydé par l'acide chromique en solution acétique à la température de l'ébullition, ce composé donne du nitrite diphenylvinyle et de la benzophénone.

Chauffé avec du chlorure d'acétyle, il se convertit en nitrite diphenylvinyle $(C^6H^5)_2.C=CH(AzO^3)$.

Traité par la potasse alcoolique, il donne du nitrite de potassium et de la benzophénone.

Chauffé en solution acétique avec de l'acide nitrique, il se transforme suivant les proportions employées, soit en nitrite diphenylvinyle, soit en cristaux fusibles à 148-149°, qui paraissent être du diphényléthylène-glycol dinitreux.

Nitrite de diphenylvinyle $(C^6H^5)_2C=CH(AzO^3)$. — Ce corps cristallise dans le système hexagonal; il est très soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, peu soluble dans l'éther de pétrole.

Oxydé par l'acide chromique en solution acétique, il fournit de la benzophénone. Chauffé avec de la potasse alcoolique, il donne du nitrite de potassium et de la benzophénone.

Traité en solution acétique par l'acide nitrique à la température du bain-marie, il fournit des cristaux jaunes, fusibles à 148-149°.

L'acide chlorhydrique concentré ne l'altère pas à 100°, en tube scellé.

Diphényléthylène-glycol dinitreux (?) $C^{14}H^{10}Az^2O^4$. — Ce composé se présente en cristaux jaunes, du système clinorhombique, fusibles à 148-149°. Il est très soluble dans l'éther, peu soluble dans la benzine, l'alcool, l'acide acétique, presque insoluble dans l'éther de pétrole.

Oxydé par l'acide chromique en solution acétique, il se convertit en benzophénone. La potasse ou l'ammoniaque alcoolique lui fait subir la même transformation. L'acide chlorhydrique concentré ne l'altère pas à 120°.

Traité en solution alcoolique par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, il donne un dépôt blanc peu abondant, et une

solution qui renferme de l'ammoniaque et du *diphénylacétonitrile* $(C^6H^5)_2CH-CAz$. Pour isoler ce dernier corps, on évapore la solution, on reprend le produit par l'éther, et on distille ce liquide dans le vide.

Le diphénylacétonitrile distille à $181-184^\circ$, sous la pression de 12 millimètres, et cristallise en aiguilles blanches, fusibles à $71-72^\circ$. La potasse alcoolique le convertit d'abord en diphénylacétamide, puis en acide diphénylacétique.

Quant à la poudre blanche qui se dépose pendant la réduction par le chlorure stanneux, elle cristallise dans la benzine en aiguilles fusibles à $167-169^\circ$, qui donnent à l'analyse les mêmes chiffres que le diphénylacétonitrile. Les auteurs donnent à ce composé le nom d'*isodiphénylacétonitrile*.

AD. F.

Recherches sur les changements moléculaires du groupe propyle dans la série cuminique; O. WIDMAN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2769). — Des recherches antérieures avaient déjà amené aux conclusions suivantes :

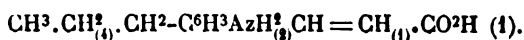
Lorsque, dans un composé benzénique, le radical CH^3 ou le résidu $CH=CH-CO^2H$ de l'acide acrylique se trouve dans la position para vis-à-vis d'un groupement propylique, il influe sur ce groupement de telle sorte qu'il y a tendance à la formation du propyle normal. Lorsque c'est le groupe carboxyle qui se trouve dans les mêmes conditions par rapport au radical propylique, il y a au contraire prédisposition à la formation du groupe isopropyle.

Les expériences actuelles montrent que le résidu propionique $-CH^2-CH^2.CO^2H$ jouit des mêmes propriétés que le radical méthyle ou que le résidu acrylique, et qu'il prédispose à la formation du propyle normal lorsqu'il se trouve dans la position para par rapport à un radical propylique.

Ces expériences s'appuient sur la comparaison du propylhydrocarbostyrile préparé :

1° Par hydrogénation de l'acide o.-amidocuménylacrylique $(CH^3)_3CH.C^6H^3AzH^2_{(2)}CH=CH_{(1)}.CO^2H$ en solution dans la soude.

2° Par hydrogénation de l'acide o.-amidopropylcinnamique

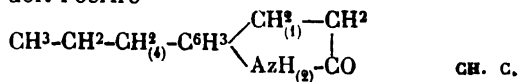


3° Par réduction (au moyen du sulfate ferreux) du dérivé nitré

(1) L'auteur interprète ces réactions en admettant que l'acide qui devrait se former n'est stable qu'en présence des alcalis, et qu'il perd spontanément 1 molécule d'eau pour donner le propylhydrocarbostyrile.

de l'acide cuménylpropionique dissous dans l'ammoniaque. Cet acide s'obtient lui-même en traitant l'acide cuménylacrylique $(\text{CH}_3)_{(4)}^2 = \text{CH}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}=\text{CH}_{(1)}\cdot\text{CO}^2\text{H}$ par 12 parties d'acide iodhydrique et 1 partie de phosphore rouge.

Le propylhydrocarbostyryle obtenu dans ces trois opérations est toujours un corps fusible à 134° et contenant le groupement propyle normal. On doit l'écrire



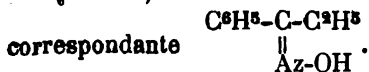
Remarques sur un mémoire de M. Fileti intitulé : Sur la conversion des dérivés cuméniques en dérivés cyméniques, et réciproquement; O. WIDMAN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1781). — Dans ce mémoire, M. Fileti avait combattu les conclusions indiquées dans une communication précédente (*Bull.*, t. 46, p. 12 et 13); l'auteur maintient ses conclusions sans apporter de nouvelles preuves à l'appui.

CH. C.

Contribution à l'étude des acétones; O. PAMPEL et G. SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2896). — Les auteurs décrivent une série de produits obtenus lors de leurs recherches sur les acétones.

Préparation de la propiophénone (Phényléthylacétone). — On fait couler goutte à goutte un mélange de 5 parties de chlorure d'acétyle et de 6 parties de benzine, sur 5 parties de chlorure d'aluminium en suspension dans le sulfure de carbone. Le produit de la réaction est versé dans l'eau froide, et l'huile qui se sépare, distillée avec la vapeur d'eau. La propiophénone bout à $210-211^\circ$. Cette méthode donne de bons résultats.

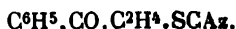
En chauffant la propiophénone avec du chlorhydrate d'hydroxylamine, on obtient une huile incolore, qui est l'acétoxime



Avec la phénylhydrazine, on obtient le dérivé $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}^2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{Az}^2\text{H}-\text{C}^6\text{H}_5 \end{array}$

Si l'on fait réagir 1 molécule de brome sur la propiophénone, il se forme le produit monobromé $\text{C}^6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}^2\text{H}_4\text{Br}$.

Le sulfocyanate de potassium donne la combinaison



Enfin l'aniline fournit une anilide fondant à 38°.

Préparation de l'acétonaphtone (Naphtylméthylacétone). — Ce corps nouveau s'obtient de la façon suivante : on dissout 10 grammes de naphthaline dans une petite quantité de ligroïne, on ajoute 8 grammes de chlorure d'acétyle, puis, par petites portions et en agitant avec soin, 10 grammes de chlorure d'aluminium. Pour achever la réaction, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé. On élimine la ligroïne, et, après avoir ajouté de l'eau, on extrait par l'éther. Le liquide obtenu bout à 296-299°; l'hydroxylamine, la phénylhydrazine, le brome, l'aniline, le sulfocyanate de potassium, donnent avec l'acétonaphtone des produits analogues à ceux obtenus avec la propiophénone.

E. E.

Sur la paraxylyléthylacétone et son oxydation en acide diméthylbenzoylacétique; Ad. CLAUS et E. FICKERT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3182). — Les auteurs ont démontré dans des recherches antérieures (*D. ch. G.*, t. 19, p. 231) que l'oxydation directe des acétophénones alkylées en acides α -acétone-carboniques correspondants est aussi possible lorsqu'un résidu alkylé occupe, dans le noyau benzolique, une position déterminée et en particulier la position ortho propre à la liaison acétonique. Ils ont supposé que dans d'autres acétones mixtes renfermant des restes alkylés plus riches en carbone ces restes seraient oxydables de la même manière, grâce à la présence de chaînes latérales liées au noyau benzolique dans la position ortho propre à la liaison acétonique. L'expérience a vérifié cette hypothèse, et les auteurs ont pu préparer ainsi des acides éthyl- et propylacétone- β -acétone-carboniques ainsi que les acides γ . Pour le moment ils décrivent la paraxylyléthylacétone et l'acide qui en dérive par oxydation.

La paraxylyléthylacétone (CH_3)₂C⁶H³.CO.C²H⁵, préparée par la méthode ordinaire au moyen du paraxylène et du chlorure de propionyle, est un liquide fortement réfringent, incolore, d'odeur aromatique et d'une saveur très amère. Il distille à 237-238°. On l'oxyde en ajoutant peu à peu à une solution de 16 grammes dans 4 litres d'eau, 31^{gr},6 de permanganate de potassium. Même dans ces conditions une partie de l'acétone est oxydée en acide xylil-carbonique, tandis qu'une autre partie reste inattaquée. On sépare d'abord l'acétone, puis les deux acides l'un de l'autre au moyen de leurs sels de baryum, celui de l'acide acétonique étant très difficilement soluble dans l'eau.

L'acide paraxylyl- β -acétonique ou mieux orthométa-diméthylbenzoylacétique $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{COOH}$ est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. Il fond à 132° (non corr.). Son sel de sodium cristallise avec 1 molécule d'eau, son sel de calcium avec 2,5 aq. et son sel de baryum avec 4 aq.

Les auteurs se proposent de continuer ces recherches dans ce qu'elles ont de général.

F. R.

Transformation du phénol en monophényl- et diphénylamine; V. MERZ et P. MULLER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2901). — De nombreuses recherches ont déjà été faites dans le but d'obtenir de l'aniline en partant du phénol, d'après la réaction suivante: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH} + \text{AzH}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-AzH}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Les auteurs ont étudié particulièrement l'action du chlorure de zinc ammoniacal $\text{ZnCl}_2(\text{AzH}_3)_2$, en tubes scellés. Ils sont arrivés aux résultats suivants:

Le phénol et le chlorure de zinc ammoniacal, donnent vers 300° de notables quantités d'aniline et de diphénylamine. A 350° on obtient un rendement en amines correspondant à 70 0/0 du phénol employé. L'addition de chlorhydrate d'ammoniaque permet d'opérer à plus basse température.

Les rendements sont d'autant meilleurs que l'on emploie un plus grand excès de sels ammoniacaux, que l'expérience a duré plus longtemps, et que l'on a opéré à plus haute température, tout en ne dépassant pas une certaine limite.

On obtient les meilleurs résultats en opérant à 330° ; au bout de vingt heures la réaction est à peu près terminée. Il se forme en même temps une substance charbonneuse, la proportion en est d'autant plus considérable, que la température s'est élevée davantage au-dessus de 330° .

Un mélange d'oxyde de zinc et de sel amoniac donne des résultats analogues.

On peut également, au lieu de chlorure de zinc ammoniacal et de chlorhydrate d'ammoniaque, faire usage des dérivés bromés correspondants.

Le sel amoniac seul a peu d'action sur le phénol à 350° ; mais à 400° il se forme une quantité appréciable d'amines.

Les mêmes essais en autoclaves n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

F. R.

Action de l'acide chlorhydrique gazeux sur les mélanges d'aldéhydes avec les alcools ou les phénols; Ad. CLAUS et E. TRAINER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3004). — Würtz et Frapolli ont obtenu, par l'action du gaz chlorhydrique sur un mélange d'un volume d'aldéhyde et deux volumes d'alcool, l'éther diéthylique chloré $\text{CH}^3.\text{CHCl}.\text{O}.\text{CH}^2\text{CH}^3$ (P. I, p. 100).

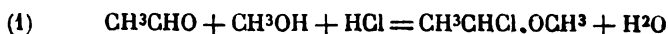
Cet éther donne, avec l'éthylate de sodium, de l'acétal.

En cherchant à réaliser cette réaction avec d'autres alcools dans le but de préparer des éthers mixtes dialkylés et chlorés dans le résidu éthylique en position α , les auteurs ont obtenu des résultats inattendus.

En opérant, par exemple, avec l'alcool méthylique dans les mêmes proportions que ci-dessus, ils obtinrent d'emblée principalement le diméthylacétal bouillant à $63-65^\circ$, et constatèrent dans le produit de la réaction la présence d'une petite quantité d'éther mixte α -chloré. Cet éther, à cause de la facilité avec laquelle il se décompose, ne peut être isolé, mais il a été dosé par une méthode indirecte, en le transformant par l'action de l'isobutylate de sodium, jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de chlorure de sodium, en méthylisobutylacétal bouillant à $124-128^\circ$, dont la quantité correspond à l'éther chloré renfermé dans le produit de la réaction.

Lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange de 1 molécule d'aldéhyde et 2 molécules d'alcool méthylique, on obtient en outre de l'éther α -dichloré.

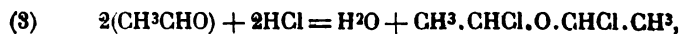
Les diverses réactions se passent probablement d'après les équations suivantes :



(dans les conditions les plus favorables, la moitié seulement de l'aldéhyde et de l'alcool méthylique se transforme de cette manière). L'autre moitié de l'alcool avec un quart de l'aldéhyde donne lieu à la réaction :



Enfin une partie du dernier quart de l'aldéhyde se transforme en éther α -dichloré comme suit :



tandis que le reste passe à l'état de produits résineux.

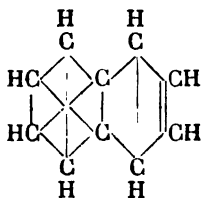
En répétant les travaux de Würtz et Frapolli sur l'alcool éthylique, les auteurs ont trouvé que l'éther α -monochloré se forme en beaucoup plus grande quantité qu'avec l'alcool méthylique, mais ils ont constaté aussi la formation du diéthylacétal et de l'éther α -dichloré.

Les alcools plus riches en carbone, tels que l'alcool isobutylique et l'alcool amylique ont encore moins de tendance que l'alcool méthylique à donner des éthers monochlorés; il se forme principalement du diisobutylacétal bouillant à 170°, et du diisoamylacétal bouillant à 209-211°, en même temps qu'une petite quantité de dérivés monochlorés.

L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur les mélanges d'aldéhyde et de phénol est toute différente.

En dissolvant 1 molécule d'aldéhyde et 2 molécules de phénol dans de l'éther, et en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans cette solution refroidie, on obtient, après avoir chassé l'éther et l'excès de phénol en faisant bouillir le produit de la réaction avec de l'eau, une résine cassante, insoluble dans l'eau, dans la benzine, le pétrole, soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Cette substance n'a pu être obtenue à l'état cristallisé, mais son analyse prouve cependant qu'elle correspond à la combinaison de 1 molécule d'aldéhyde avec 2 molécules de phénol, formée par élimination d'une molécule d'eau. Ce composé se dissout dans les alcalis; sa solution est précipitée par les acides étendus; il n'est donc pas probable que cela soit un acétal; le groupe hydroxyle du phénol ayant été respecté dans la réaction, on a plutôt affaire à un éthylidène-diphénol $\text{CH}^3.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{OH} \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{OH} \end{smallmatrix}$. Des recherches subséquentes prouveront si cette hypothèse est justifiée.

L' α -naphtol soumis, à la même réaction que le phénol, donne un produit analogue qui serait un éthylidène-dinaphtol, tandis que le β -naphtol fournit un composé insoluble dans les alcalis, même à l'ébullition et appartenant à la classe des acétals. Ce corps cristallise dans l'alcool chaud en jolies feuilles fusibles à 162-163°; son analyse conduit à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^2(\text{C}^{10}\text{H}^7)^2$. L' α -naphtol se comporterait donc comme un phénol, et le β -naphtol comme un alcool gras; cette différence ne saurait être expliquée au moyen de la formule généralement adoptée pour la naphthaline. Par contre cela viendrait, suivant l'auteur, à l'appui des vues qu'il a émises depuis longtemps sur la constitution asymétrique de la naphthaline dérivée de la formule diagonale de la benzine et représentée par le schéma :



Sur l'acide toluène-métasulfonique; K. VALLIN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2952). — Cet acide a été préparé par la méthode de Pechmann en chauffant pendant vingt minutes, à 180°, la paratoluidine avec le double de son poids d'acide sulfurique. On obtient un mélange des acides méta et ortho, qu'on sépare, d'abord incomplètement, par cristallisation dans l'eau. L'acide renfermant encore une petite quantité du dérivé ortho est diazoté; le dérivé diazoïque de l'acide méta étant difficilement soluble dans l'eau, tandis que celui de l'acide ortho l'est facilement, la séparation se fait sans difficulté et il ne reste plus qu'à faire bouillir le dérivé méta avec de l'alcool absolu pour obtenir l'acide toluène-métasulfonique dont l'auteur décrit les différents sels.

Le chlorure $C^7H^7SO^2Cl$ se présente sous la forme d'une huile; l'amide $C^7H^7SO^2AzH^2$ cristallise en feuilles fusibles à 107-108°, enfin le sulfhydrate C^7H^7SH est un liquide bouillant à 195-205°. L'auteur a préparé aussi quelques sels des acides toluène-ortho et parasulfoniques qui se distinguent de ceux de l'acide méta par des proportions variables d'eau de cristallisation.

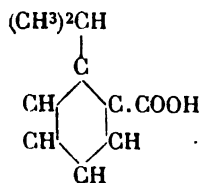
Le sulfhydrate de l'acide para, fond à 43-44° et distille à 194°; celui de l'acide ortho, fond à 15° et bout à 193°. r. n.

Sur les acides cumène-orthosulfonique et ortho-cuminique; Ad. CLAUS et J.-A. SCHULTE im HOF (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3012). — Les auteurs ont étudié, dans le but d'en fixer la constitution, l'un des acides qui prend naissance lorsqu'on sulfoconjugue l'isopropylbenzine à 100°.

L'isopropylbenzine qui a servi à ces recherches a été préparée synthétiquement par l'action du bromure d'isopropyle sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium. C'est un liquide bouillant à 152-153° et d'une densité de 0,870 à 15°.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie, pendant quatre jours, ce cumène avec deux fois et demi son poids d'acide sulfurique, on obtient un mélange de deux acides sulfonés, dont la majeure partie représente l'acide β -sulfonique. Cet acide, soumis à l'oxydation au moyen de l'acide chromique en quantité suffisante, se décompose intégralement en acide carbonique, eau et acide sulfurique, sans produit d'oxydation intermédiaire : ce qui prouve que les groupes isopropyle et HSO^3 s'y trouvent dans la position ortho (*Bull.*, t. 29, p. 330). Ce fait a été confirmé par la transformation de l'acide β -cumènesulfonique en acide isopropylbenzoïque en le fondant à une température assez élevée avec du formiate de

sodium. L'acide isopropylbenzoïque possède la constitution suivante :



C'est donc l'*acide orthocuminique*. Cet acide est insoluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable, etc., il se sublime sans décomposition et distille avec la vapeur d'eau. Ses sels de *potassium*, de *sodium* et d'*ammonium* sont excessivement solubles; son *chlorure* se présente sous la forme d'une huile facilement décomposable et son *amide* a pu être obtenue en aiguilles fusibles à 124°.

L'acide orthocuminique résiste à l'oxydation lorsqu'on emploie le mélange habituel d'acide sulfurique et de bichromate, mais il s'oxyde complètement en acide carbonique et eau, lorsqu'on traite sa solution dans l'acide acétique cristallisable par l'acide chromique.

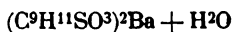
En oxydant l'acide orthocuminique par le permanganate de potassium, les auteurs ont constaté, au lieu de l'acide oxycuminique qu'ils supposaient devoir obtenir, la présence d'une petite quantité d'acide phtalique accompagné d'acide cuminique non attaqué, ce qui ajoute une nouvelle preuve à la constitution indiquée pour l'acide étudié.

Cette transformation de l'acide cuminique en acide orthophtalique montre aussi que la réaction signalée par R. Meyer (*D. ch. G.*, t. 11, p. 1283; *Bull.*, t. 31, p. 456) pour l'acide paracuminique, dont le reste isopropyle est transformé par l'oxydation en reste oxyisopropyle, n'a pas lieu lorsque le groupe carboxyle se trouve dans la position ortho par rapport au reste isopropyle.

En oxydant l'acide cumène-orthosulfonique avec des quantités variables de permanganate, les auteurs n'ont pas pu jusqu'à présent obtenir d'acide oxycumène-sulfonique, mais suivant les proportions de permanganate, il arrive que l'acide n'est pas du tout attaqué, ou qu'il est transformé en acide sulfobenzoïque ou enfin en acide oxalique, sans qu'on puisse constater la formation d'un acide oxycumène-sulfonique.

F. R.

Action du brome sur une solution aqueuse d'acide pseudocumène-sulfonique et sur la tétraméthylbenzine $C^6H^2(CH^3)_{(1.2.3.4)}$; **W. KELBE et K. PATHE** (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1546). — L'acide pseudocumène-sulfonique, purifié par cristallisation dans l'acide chlorhydrique concentré, fond sans se décomposer à 111-112°. Le sel de baryum



cristallise en lamelles blanches, brillantes, peu solubles dans l'eau. Le sel de sodium est dimorphe; il cristallise en lamelles transparentes, renfermant $5H_2O$, qui sont efflorescentes à l'air et se transforment en un hydrate à 1 molécule d'eau. Le sel de potassium $C^6H^{11}SO_3K + H_2O$ forme des prismes peu solubles dans l'eau. Le sel d'argent $C^6H^{11}SO_3Ag + H_2O$ forme des aiguilles peu solubles dans l'eau.

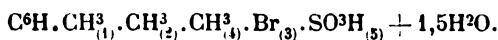
Pseudocumène-sulfamide $C^6H^2(CH^3)_3SO^2AzH^2$. — Aiguilles ou prismes très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 175-176°.

En faisant agir le brome sur une dissolution aqueuse d'acide pseudocumène-sulfonique à froid ou à chaud, il se forme de l'acide sulfurique et du bromopseudocumène, fusible à 73°, et bouillant à 220-228°. Sa formule est $C^6H^2.CH^3_{(1)}.CH^3_{(2)}.CH^3_{(3)}.Br_{(5)}$.

Dinitrobromo-pseudocumène $C^6(CH^3)_{(1.2.4)}(Br)_{(5)}(AzO^2)_{(3)}(AzO^2)_{(6)}$. — On dissout le corps précédent dans un mélange à parties égales d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant. Par le refroidissement, le corps nitré cristallise en partie. On précipite par l'eau, on lave avec une dissolution étendue de carbonate de sodium et on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient des lamelles microscopiques jaunâtres, fusibles à 213-214°.

Mononitrobromopseudocumène $C^6H(CH^3)_{(1.2.4)}Br_{(5)}.AzO^2$. — On dissout le monobromopseudocumène dans l'acide nitrique fumant refroidi. Ce corps cristallise en aiguilles solubles dans la benzine, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 191-192°.

Acide bromopseudocumène-sulfonique



En faisant agir le brome sur l'acide pseudocumène-sulfonique, il se forme, à côté du pseudocumène bromé, de l'acide bromopseudocumène-sulfonique; on l'isole de la liqueur aqueuse par évaporation. Par le refroidissement, il se sépare de longues aiguilles,

qu'on purifie par cristallisation dans l'acide chlorhydrique (2 vol. d'acide concentré dans 1 vol. d'eau). Il fond à 116°.

Sel sodique $C^6H(CH^3)^3Br.SO^3Na + H^2O$. — Aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool.

Sel de potassium $C^6H(CH^3)^3Br.SO^3K + H^2O$. — Lamelles ou larges aiguilles.

Sel de baryum $[C^6H(CH^3)^3BrSO^3]^2Ba + H^2O$. — On l'obtient en précipitant la dissolution du sel sodique par le chlorure de baryum. Ce corps forme des lamelles blanches microscopiques, presque insolubles dans l'eau froide, très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillants.

Sel de plomb $[C^6H(CH^3)^3Br.SO^3]^2Pb + 3H^2O$. — On précipite l'acide libre par l'acétate de plomb. Il se forme des aiguilles blanches microscopiques.

Sel d'argent $C^6H(CH^3)^3Br.SO^3Ag + H^2O$. — Lamelles blanches, nacréées, volumineuses, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool étendu.

Sulfamide $C^6H(CH^3)^3_{(1.2.4)}Br_{(3)}.SO^2.AzH^2_{(5)}$. — Cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 187-188°.

Bromopseudocumène $C^6H^2(CH^3)^3_{(1.2.4)}.Br_{(3)}$. — On l'obtient en décomposant l'acide sulfonique par la vapeur d'eau à 200-215°. Il forme une huile incolore, presque inodore, bouillant à 226-229°. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en fournissant le même acide sulfoné qui lui a donné naissance.

Dinitrobromopseudocumène $C^6(CH^3)^3_{(1.2.4)}Br_{(3)}(AzO^2)^2_{(5.6)}$. — On dissout le corps précédent dans un mélange à parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré. Il se sépare des cristaux jaunes; on filtre, on lave et on purifie par cristallisation dans l'alcool. Longues aiguilles jaunes, presque insolubles dans l'alcool froid, fusibles à 180-181°.

Tétraméthylbenzine $C^6H^2(CH^3)^4_{(1.2.3.4)}$. — On chauffe en autoclave, à la température de 150°, un mélange de 100 grammes de bromopseudocumène, 120 grammes d'iodure de méthyle, 500 grammes de benzine et 50 grammes de sodium. La pression atteint 8-9 atmosphères. On décante la benzine, on lave les sels de sodium avec cet hydrocarbure et on soumet le mélange à la distillation fractionnée. La portion passant de 170-210° est traitée par l'acide sulfurique concentré et le liquide additionné du tiers de son volume d'eau; on filtre à la trompe l'acide sulfoné qui se sépare, et on le transforme en sel de sodium qu'on décompose par la vapeur d'eau surchauffée. On obtient ainsi la *tétraméthylben-*

zine sous la forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique agréable, bouillant à 170-190°. Ce point d'ébullition paraît indiquer la présence d'un isomère.

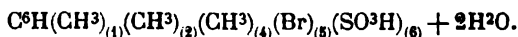
Tétraméthylbenzine-sulfonate de sodium



Cristallise en fines aiguilles, très solubles dans l'eau.

Sulfamide $\text{C}^6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{SO}_2\text{AzH}_2$. — Prismes très peu solubles dans l'eau bouillante, fusibles à 177°. Ce corps cristallise très bien dans un mélange d'alcool et de benzine.

Acide bromopseudocumène-sulfonique



On obtient ce corps en dissolvant le pseudocumène bromé, fusible à 75°, dans l'acide sulfurique légèrement fumant. Ce corps cristallise dans l'acide chlorhydrique concentré en aiguilles fusibles à 121°, se ramollissant déjà à 105°.

Sulfamide $\text{C}^6\text{H}(\text{CH}_3)_{(1,2,4)}(\text{Br})_{(5)}(\text{SO}_2\text{AzH}_2)_{(6)}$. — Cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 183-184°.

Sel de potassium $\text{C}^6\text{H}(\text{CH}_3)_3(\text{Br})(\text{SO}_3\text{K}) + \text{H}_2\text{O}$. — Lamelles brillantes, peu solubles dans l'eau.

Sel de sodium $\text{C}^6\text{H}(\text{CH}_3)_3(\text{Br})(\text{SO}_3\text{Na}) + \text{H}_2\text{O}$. — Lamelles microscopiques, peu solubles dans l'eau froide.

Sel de baryum $[\text{C}^6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{Br}.\text{SO}_3]_2\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — Poudre blanche, insoluble dans l'eau, obtenue par précipitation du sel potassique par le chlorure de baryum.

Sel de cuivre $[\text{C}^6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{Br}.\text{SO}_3]_2\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$. — Lamelles volumineuses d'un bleu clair, peu solubles dans l'eau froide.

Pseudocumène-sulfonate de baryum



On réduit par l'amalgame de sodium le bromopseudocumène-sulfonate de sodium, et on transforme le corps obtenu en sel de baryum par addition de BaCl_2 . Le sel obtenu cristallise en lamelles très peu solubles dans l'eau froide.

Sel de sodium $\text{C}^6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{(1,2,4)}^3(\text{SO}_3\text{Na})_{(6)} + \text{H}_2\text{O}$. — Aiguilles solubles dans l'eau bouillante.

Sel de potassium $\text{C}^6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{(1,2,4)}^3(\text{SO}_3\text{K})_{(6)} + \text{H}_2\text{O}$. — Propriétés analogues à celles du sel sodique.

Sel d'argent $\text{C}^6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{(1,2,4)}^3(\text{SO}_3\text{Ag})_{(6)} + \text{H}_2\text{O}$. — Lamelles blanches, peu solubles dans l'eau.

Sulfamide $C^6H^2(CH^3)_{(1,2,4)}(SO^2AzH^2)_{(6)}$. — On l'obtient en traitant la bromopseudocumène-sulfamide par l'amalgame de sodium. Aiguilles fusibles à 178-179°, solubles dans l'alcool étendu. On l'obtient en beaux cristaux prismatiques par cristallisation dans un mélange à parties égales d'alcool et de benzine. G. DE B.

Sur les sulfone-acétones; R. OTTO (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1641). — Les sels anhydres des acides gras alkylsulfonés, chauffés à une température élevée, fournissent des produits assez complexes, dans lesquels dominent les sulfones. Par exemple, le *phénylsulfone-acétate d'argent* fournit dans ces circonstances principalement de la *phénylméthylsulfone*.

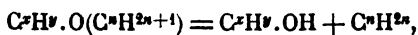
En faisant agir le phényl-sulfinate de sodium $C^6H^5.SO^2Na$ sur l'acétone monochlorée, $CH^3Cl.CO.CH^3$, il se forme de la monophénylsulfone-acétone $CH^3.CO.CH^2.SO^2.C^6H^5$, qui cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, fusibles à 57-58°.

Le brome agit sur ce produit en fournissant un dérivé monobromé $CH^3Br.CO.CH^2.SO.C^6H^5$ qui peut réagir avec une deuxième molécule de phényl-sulfinate de sodium en donnant la *diphényl-sulfone-diméthylacétone* $CO \begin{matrix} CH^2.SO^2.C^6H^5 \\ CH^2.SO^2.C^6H^5 \end{matrix}$, corps peu soluble dans l'alcool, la benzine et dans l'éther, soluble dans l'acide acétique bouillant et cristallisant par le refroidissement en prismes doués d'éclat vitreux, fusibles à 149-150°. On obtient ce même corps en faisant agir le phényl-sulfinate de sodium sur le dérivé dibromé de la monophénylsulfone-acétone, d'après l'équation $C^6H^5.SO^2.CH^3.CO.CHBr^2 + 2C^6H^5.SO^2Na + H^2O = CO(CH^2.SO^2.C^6H^5)_2 + C^6H^5SO^2Na + NaBr + HBr$.

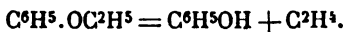
Les corps décrits ci-dessus possèdent toutes les propriétés des acétones. Ils se combinent aux bisulfites, à la phénylhydrazine et à l'hydroxylamine en donnant les mêmes produits qu'avec les acétones proprement dites. G. DE B.

Action d'une température élevée sur les éthers des phénols; E. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1818).

— En soumettant les éthers phéniques à une température élevée, en vase clos, il se produit la réaction suivante :



Par exemple, le phénétol fournit du phénol et de l'éthylène :



Les expériences de l'auteur ont porté sur les composés suivants :

β . *Naphtol éthylique* $C^{10}H^7_{(\beta)}-OC^2H^5$. — Ce corps, chauffé pendant vingt-quatre heures à $310-320^\circ$, s'est scindé en éthylène et en β . naphtol qui se carbonise en partie.

Oxyde de thymyléthyle $C^{10}H^{13}-O-C^2H^5$. — La décomposition en thymol et en éthylène ne s'effectue qu'à $360-400^\circ$.

Phénétol. — Est décomposé à $380-400^\circ$ en éthylène et en phénol.

Anisol. — Ce corps devrait donner du phénol et du méthylène CH^2 . Ce dernier toutefois, n'existant pas à l'état libre, double sa molécule et se transforme en éthylène. La température de décomposition est $380-400^\circ$.

Isobutylphénol $C^6H^5.OC^4H^9$. — Se décompose à $380-400^\circ$ en butylène et en phénol.

G. DE B.

Sur la dioxy- et la dithiodiméthylaniline; V. MERZ et W. WEITH. (*D. ch. G.*, t. 19, p.1570). — *Action du chlorure de soufre sur la diméthylaniline*. — On ajoute 1 molécule de chlorure de soufre dissous dans 8 parties d'éther de pétrole à 3 molécules de diméthylaniline en solution dans l'éther de pétrole. Il se forme un précipité floconneux, jaune. On filtre, on dissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite par la soude caustique et on chauffe pour éliminer la diméthylaniline. Le résidu constitue une huile jaune, qui se solidifie par le refroidissement; on lave avec une petite quantité d'alcool chaud pour éliminer une matière colorante jaune, et on fait cristalliser la matière dans une grande quantité d'alcool bouillant. On obtient ainsi de petites aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 118° , constituées par la dithiodiméthylaniline $S^2(C^6H^4Az\begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH^3 \end{smallmatrix})^2$. Le rendement est de 50 0/0 du poids de la diméthylaniline employée. La dithiodiméthylaniline est soluble dans le sulfure de carbone, moins soluble dans les autres dissolvants. Les acides la dissolvent facilement. Ses sels sont très peu stables et sont décomposés par l'eau. L'acide chlorhydrique à $210-220^\circ$ fournit de la thio-aniline et du chlorure de méthyle; la poudre de cuivre la transforme en diméthylaniline et en sulfure de cuivre.

Dioxydiméthylaniline $\begin{matrix} O-C^6H^4-Az(CH^3)^2 \\ | \\ O-C^6H^4-Az(CH^3)^2 \end{matrix}$. — En ajoutant à une dissolution alcoolique du corps précédent de l'ammoniaque et du nitrate d'argent et en chauffant légèrement, le soufre est précipité à l'état de sulfure noir. On filtre, on évapore, on reprend par l'acide chlorhydrique étendu, on décolore par le noir animal et on précipite par l'ammoniaque la liqueur filtrée. Finalement, on

achève la purification par cristallisation dans l'alcool bouillant.

On peut également obtenir la dioxydiméthylaniline en additionnant de chlorure ferrique une dissolution de dithiodiméthylaniline dans l'acide chlorhydrique concentré; on précipite par l'ammoniaque, on lave et on épuise le précipité par l'alcool bouillant. Le liquide renferme la dioxydiméthylaniline, qu'on purifie comme précédemment.

La dioxydiméthylaniline cristallise en aiguilles soyeuses, jaunâtres, fusibles à 90°, 5, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans les dissolvants usuels. Ce corps jouit de propriétés basiques accentuées, quoiqu'il n'ait pas été possible d'obtenir ses sels à l'état cristallisé.

Action des réducteurs sur la dithiodiméthylaniline. — En chauffant la base avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il se forme une huile incolore, incristallisable, soluble dans la soude caustique; la solution alcaline se trouble à l'air et régénère la dithiodiméthylaniline. L'huile incolore, soluble dans les alcalis, est constituée par le diméthylamidothiophénol $C^6H^4 \begin{matrix} \text{Az} < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \\ \text{SH} \end{matrix}$, corps très

oxydable qui est difficile à isoler à l'état de pureté. L'acétate de plomb détermine dans la dissolution alcoolique du thiophénol la formation d'un précipité cristallin, de couleur de minium, ayant pour formule $[C^6H^4Az(CH^3)_2S]^2Pb$. Ce corps s'oxyde également à l'eau, surtout en présence d'acide acétique, en régénérant la dithiodiméthylaniline.

G. DE B.

Sur une méthode de préparation des éthers benzoyles; E. BAUMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3218). — La méthode trouvée par l'auteur consiste à traiter par le chlorure de benzoyle une dissolution d'un alcool dans l'eau chargée de soude caustique. Elle s'applique surtout avec avantage à la préparation des dérivés benzoyliques des hydrates de carbone. On obtient un mélange de divers éthers qu'il est parfois assez difficile de séparer les uns des autres.

Tétrabenzoylglucose $C^6H^5O^6(C^7H^5O)^4$. — A un mélange de 5 grammes de glucose, 15 centimètres cubes d'eau et 210 centimètres cubes de NaOH à 10 0/0, on ajoute en une fois 30 centimètres cubes de chlorure de benzoyle. On agite jusqu'à disparition de l'odeur de chlorure de benzoyle. On obtient 13 grammes d'un corps totalement insoluble dans l'eau, cristallin et fusible à 60-64°. Ce produit est un mélange qui présente approximativement la

composition du tétrabenzoylglucose. Il se dissout dans l'alcool, l'éther et la benzine, et cristallise en partie par l'évaporation spontanée de ces dissolutions. Il est doué d'une stabilité remarquable et se décompose lentement par ébullition avec les acides et avec les alcalis ; il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

La formation de tétrabenzoylglucose peut servir à caractériser la présence de cet hydrate de carbone.

Hexabenzoylsaccharose $C^{12}H^{16}O^{11}(C^7H^5O)^6$. — On opère avec les mêmes proportions de réactifs que pour le corps précédent, en substituant 5 grammes de saccharose à 5 grammes de glucose. Le corps obtenu est cristallin.

Tétrabenzoylglucosamine $C^6H^9AzO^5(C^7H^5O)^4$. — On dissout 5 grammes de chlorhydrate de glucosamine à 10 0/0 dans 20 centimètres cubes d'eau et 140 centimètres cubes de soude caustique ; on ajoute 20 centimètres cubes de chlorure de benzoyle. Le produit obtenu est traité par l'alcool froid pour enlever les dérivés moins benzoylés ; le résidu est purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant ; on obtient ainsi de longues aiguilles du dérivé tétrabenzoylique, fusibles à 197-198° en brunissant. La tétrabenzoylglucosamine forme, avec les acides énergiques, des sels peu stables, qui sont décomposés par l'eau. La potasse bouillante la décompose.

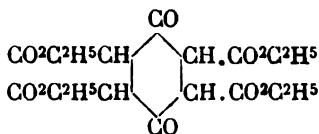
Dibenzoylglycérine $C^3H^5(OH)(C^7H^5O)^2$. — Ce corps cristallise dans l'éther de pétrole en longues aiguilles incolores, fusibles à 70°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Lorsqu'on agite avec de la soude et du chlorure de benzoyle un liquide renfermant de la glycérine, on parvient à éliminer la totalité de ce corps à l'état d'éther benzoïque. Cette méthode pourra peut-être être appliquée au dosage de la glycérine.

G. DE B.

Sur l'acide quinone-tétracarbonique ; J.-U. NEF
(*D. ch. G.*, t. 19, p. 516). — *Quinone-tétracarbonate d'éthyle* $C^6(O^2)_{(1.4)}(CO^2.C^2H^5)_{(2.3.5.6)}$. — On dissout l'éther azopyromellique dans de l'acide nitrique ($D = 1.4$) et on chauffe doucement au bain-marie. Par addition d'eau à la liqueur jaune, il se précipite de magnifiques aiguilles jaunes, formées par l'éther en question. On fait cristalliser le produit dans l'alcool et on le dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique. Ce corps fond à 148-150° ; il est incolore et se sublime facilement sans décomposition. Il se dissout à chaud en jaune dans la potasse sans fournir d'acide croconique.

Hydroquinonetétracarbone d'éthyle $C^6(OH)^2(CO^2C^2H^5)^4$. — On dissout le corps précédent dans l'acide acétique et on ajoute du zinc en poudre en chauffant légèrement; le liquide se décolore et prend une belle fluorescence bleue; on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'acide acétique étendu. Le produit cristallise en aiguilles d'un jaune clair à reflets bleuâtres, qui se subliment sans décomposition. Ses solutions sont fluorescentes. Le chlorure ferrique le colore en vert bleuâtre. La soude caustique étendue donne une liqueur jaune; la soude concentrée précipite un sel sodique de couleur rouge. A chaud, il y a saponification; l'éther enlève au liquide un produit qui est coloré en bleu par le chlorure ferrique.

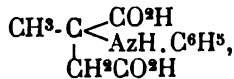
Paradiacétométhylènetétracarbone d'éthyle. — En faisant agir l'acide chlorhydrique et le zinc en poudre sur une dissolution alcoolique d'hydroquinonetétracarbone d'éthyle et en ajoutant de l'eau, il se sépare des prismes renfermant de l'eau de cristallisation et dont la formule de structure est la suivante :



Le produit, desséché à 110° , fond à $142-144^\circ$; le chlorure ferrique le colore en rouge cerise. Le brome en solution dans le sulfure de carbone régénère l'hydroquinonetétracarbone. Ce corps doit être envisagé comme l'éther du dérivé dicarboné de l'acide succinylesuccinique. Il possède les mêmes propriétés que cette substance qui jouit d'une constitution identique. G. DE B.

Sur les produits de condensation d'acides β -anilidiques; A. BEISSERT et F. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 622). — Acide pyranile-pyroïque $C^{10}H^{10}AzO \cdot CO^2H$.

— En chauffant pendant quelque temps au-dessus de son point de fusion l'acide anilido-pyrotartrique

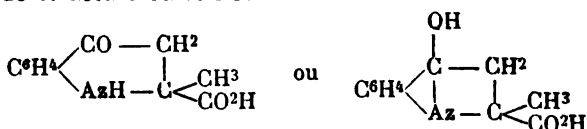


il perd en premier lieu 1 molécule d'eau, et se transforme en un acide monobasique. Ce corps est précipité de ses solutions par les acides minéraux sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Anhydride pyranile-pyroïque $C^{11}H^9AzO^2$. — Le corps précédent, soumis à l'action de la chaleur, perd une deuxième molécule d'eau

et se transforme en un anhydride qui distille sans décomposition et cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles jaunâtres.

L'auteur attribue à l'acide pyranile-pyroïque une des deux formules de structure suivantes

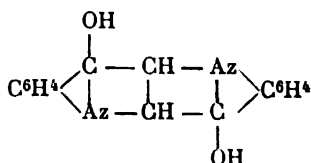


Pour résoudre définitivement la question, les auteurs ont entrepris l'étude des produits de condensation d'autres acides β -anilidiques.

Action de l'aniline sur l'acide dibromo-succinique. — En faisant bouillir de l'aniline avec une dissolution aqueuse d'acide dibromo-succinique, il se forme un mélange de deux corps qu'il est facile de séparer par leurs différences de solubilité dans l'eau. Le corps le plus soluble A est doué de propriétés acides bien caractérisées; il a pour formule $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^3$, et diffère de l'acide dianilido-succinique $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}^4$, dont on aurait pu prévoir la formation, par 1 molécule d'eau en moins. La substance fond à 175° .

Le corps B, moins soluble dans l'eau, fond à 231° , est doué de propriétés acides faibles, et a pour formule $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^3$; il diffère donc de la substance A par 1 molécule d'eau en moins.

Il est probable que dans l'action de l'aniline sur l'acide succinique dibromé, il se forme d'abord l'acide *dianilido-succinique*, qui perd de l'eau en subissant une condensation intra-moléculaire. Il est probable que le produit B a pour formule de structure



ce que les auteurs se proposent d'établir par une étude ultérieure.

G. DE B.

Sur les méta-diamines mono- et di-alcooliques;
E. NÖLTING et Th. STRICKER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 546).
 — *Monoéthylmétanitriline* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^2)(\text{AzH.C}^2\text{H}^5)$. — On chauffe pendant douze heures, à $100-110^\circ$, 16 grammes de nitriline, 14 grammes de bromure d'éthyle et 25 grammes de lessive sodique à 25 0/0. Le produit de la réaction est dissous dans l'acide

chlorhydrique et additionné de nitrite de sodium. Il se sépare une nitrosamine, qui cristallise dans l'alcool en belles aiguilles jaunes, fusibles à 47°. Cette nitrosamine est décomposée par une solution alcoolique d'acide chlorhydrique; on ajoute un alcali et on purifie par cristallisation dans l'alcool ou dans l'éther de pétrole. Le produit obtenu cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 59-60°, volatiles avec la vapeur d'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, et l'éther de pétrole.

On obtient la même nitro-éthylaniline, à côté du dérivé de la para-série, en partant de la mono-éthylaniline. On dissout 50 grammes d'éthylaniline dans 1 kilogramme d'acide sulfurique; on refroidit fortement et on ajoute 41^{rr},5 d'acide nitrique ($D = 1.39$), additionné de 80 grammes d'acide sulfurique. Au bout de quelque temps, on verse dans l'eau et on distille avec la vapeur d'eau. Le para-dérivé reste, tandis que le dérivé de la méta-série passe à la distillation (50 0/0).

Monoéthylmétaphénylène-diamine $C^6H^4(AzH^2)(AzH.C^2H^5)$. — Ce produit forme une huile bouillant à 276°, qui se colore en brun à l'air. En faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique à travers une dissolution éthérée de la base, il se précipite un chlorhydrate hygroscopique, renfermant 2HCl.

Éthylchrysoïdine $C^6H^5.Az = Az.C^6H^3(AzH^2)(AzH.C^2H^5)$. — On ajoute une dissolution de chlorure de diazobenzine à une dissolution de chlorhydrate d'éthylphénylène-diamine; on précipite par le sel, on redissout et on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu. Le corps formé cristallise en aiguilles d'un rouge brun, à reflets violet-bleu, solubles en orangé dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* est un précipité d'un rouge brique, insoluble dans l'eau.

L'éthylchrysoïdine teint la soie et le coton mordancé au tannin en une nuance plus rougeâtre que la chrysoïdine ordinaire.

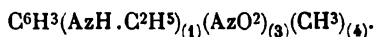
En chauffant légèrement 9 grammes de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline avec 10 grammes de chlorhydrate d'éthylphénylène-diamine et une petite quantité d'acétate de sodium, il se forme du *bleu d'éthylphénylène*, qu'on précipite par le chlorure de sodium. En chauffant une dissolution de la matière colorante, le bleu se transforme en rouge, tout comme le bleu de toluyène. En ajoutant du nitrite de sodium à une dissolution de 2 molécules de chlorhydrate d'éthylphénylène-diamine additionné d'acétate de sodium, il se forme une matière colorante analogue au brun Bismarck.

Monométhylmétanitrilaniline $C^6H^4(AzO^2)(AzH.CH^3)$. — On chauffe pendant quelques heures au réfrigérant à reflux 30 grammes de

métanitriline, 31 grammes d'iodure d'éthyle et 8,7 de soude caustique en dissolution alcoolique. La réaction étant achevée, on évapore l'alcool, on élimine l'iodure de sodium par lavage à l'eau, et on transforme le mélange de bases en nitrosamine, qui cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 68-70°. La nitrosamine, décomposée par l'acide chlorhydrique, fournit la *monométhyl-nitriline* sous la forme d'aiguilles orangées, fusibles à 65-66°. Par réduction on obtient la monométhylmétaphénylène-diamine. Cette dernière est une huile jaunâtre, bouillant à 265-270°, présentant les plus grandes analogies avec le dérivé éthylé décrit plus haut.

Monométhylchrysoïdine $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^3(AzH.CH^3)(AzH^2)$. — La base libre cristallise dans l'alcool en flocons orangés, formés de prismes microscopiques.

Monoéthyl-métanitroparatoluidine



— On dissout 1 partie de monoéthylparatoluidine dans 20 parties d'acide sulfurique, et on traite par l'acide nitrique. Le dérivé nitré obtenu cristallise en prismes rouges, aplatis, fusibles à 47-48°, qui renferment les deux groupes AzH^2 et AzO^2 en méta.

Éthylmétacrésylènediamine $C^6H^3(AzH.C^2H^5)(AzH^2)(CH^3)$. — Liquide jaunâtre, bouillant à 280-283°. Le chlorhydrate est très hygroscopique et présente toutes les réactions d'une métadiamine.

Diéthylmétanitriline $C^6H^4(AzO^2)\left(Az \begin{smallmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{smallmatrix}\right)$. — On chauffe au bain-marie pendant huit heures 20 grammes de métanitriline, 46 grammes d'iodure d'éthyle et 12 grammes de soude caustique en solution alcoolique. On distille l'alcool, on lave à l'eau pour enlever l'iodure de sodium, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique, et on précipite les bases par l'ammoniaque. Pour obtenir la base tertiaire à l'état de pureté, on traite le mélange par l'anhydride acétique, et on distille avec la vapeur d'eau. Il passe une huile jaune, incristallisable, constituée par le dérivé diéthylique. Le résidu, non volatil avec la vapeur d'eau, est purifié par cristallisation dans l'alcool étendu et se présente sous la forme d'aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 88-89°, et constituées par l'acétyl-mononitro-éthylaniline $C^6H^4(AzO^2)(Az.C^2H^5.C^2H^3O)$.

On peut également obtenir la diéthylmétanitriline, à côté du dérivé para, par nitration de la diéthylaniline. Le para-dérivé, moins soluble dans l'eau acide, se sépare en premier lieu.

Diéthyl-méta-phénylène-diamine $C^6H^4\left(Az \begin{smallmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{smallmatrix}\right)(AzH^2)$. — Huile

jaune, bouillant à 270-275°. Le chlorhydrate cristallise en lamelles blanches, solubles dans l'eau. Cette substance donne les réactions caractéristiques des métadiamines.

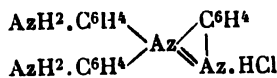
G. DE B.

Sur la constitution des safranines ; R. NIETZKI (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3163). — L'auteur a fait examiner, au point de vue cristallographique, par M. Lehmann, les diméthylsafranines isomères dont l'existence ne saurait s'accorder avec la formule de Bernthsen. Les deux corps sont réellement isomères et non identiques ; la formule de Bernthsen doit donc être rejetée.

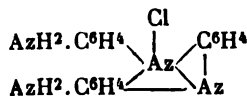
En outre, toutes les xyloïdines isomères ne fournissent pas de safranines par oxydation avec la diamidodiphénylamine. Or, il est évident qu'on ne comprendrait pas l'influence des groupes CH^3 , si l'union de l'amine avait lieu simplement par l'azote. Le tableau suivant montre quelles sont les amines supérieures qui fournissent des safranines par oxydation avec la diamidodiphénylamine :

- I. $\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2_{(1)}.\text{CH}^3_{(3)}.\text{CH}^3_{(4)}$, safranine.
- II. $\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2_{(1)}.\text{CH}^3_{(2)}.\text{CH}^3_{(3)}$, traces de safranine provenant d'impuretés.
- III. $\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2_{(1)}.\text{CH}^3_{(2)}.\text{CH}^3_{(4)}$, safranine.
- IV. $\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2_{(1)}.\text{CH}^3_{(2)}.\text{CH}^3_{(6)}$, pas de safranine.
- V. $\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2_{(1)}.\text{CH}^3_{(1)}.\text{CH}^3_{(5)}$, pas de safranine.
- VI. $\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2_{(1)}.\text{CH}^3_{(3)}.\text{CH}^3_{(5)}$, pas de safranine.
- VII. $\text{C}^6\text{H}^2.\text{AzH}^2_{(1)}.\text{CH}^3_{(2)}.\text{CH}^3_{(1)}.\text{CH}^3_{(5)}$ (cumidine solide), safranine.
- VIII. $\text{C}^6\text{H}^2.\text{AzH}^2_{(1)}.\text{CH}^3_{(2)}.\text{CH}^3_{(4)}.\text{CH}^3_{(6)}$ (mésidine), pas de safranine.
- IX. $\text{C}^6\text{H}^2.\text{AzH}^2_{(1)}.\text{CH}^3_{(3)}.\text{CH}^3_{(4)}.\text{CH}^3_{(5)}$ (isocumidine), pas de safranine.

La formule proposée par Witt doit être donc adoptée de préférence à celle de Bernthsen. Elle se rapproche beaucoup de celle proposée par Nietzki autrefois, ainsi qu'il ressort du tableau suivant :



Nietzki, ancienne formule.



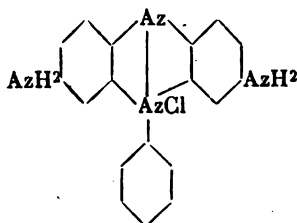
Witt

G. DE B.

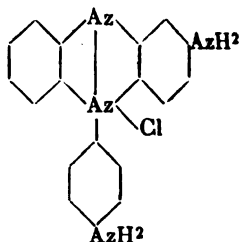
Sur la constitution des safranines ; O.-N. WITT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3121). — L'auteur discute les formules de Bernthsen et de Andresen (Voir la note précédente et la suivante).

Il attribue à la phénosafranine la formule de structure suivante

qui, d'après lui, explique le fait de l'isomérisie et de la non-identité des monoéthylsafiranes de Schweitzer (*Bull.*, t. 47, p. 221), ce qui n'a pas lieu pour la formule de Bernthsen.



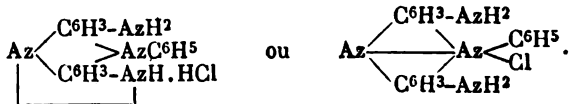
Bernthsen.



Witt.

G. DE B.

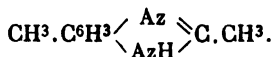
Sur la constitution des safranines; A. BERNTHSEN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2690). — L'auteur discute les diverses formules proposées pour la safranine et les points de comparaison existant entre ces matières colorantes et les couleurs du groupe de la thiodiphénylamine. Il propose pour la safranine dérivée de l'aniline (phénosafranine) une des formules suivantes :



(Voir les mémoires précédents.)

G. DE B.

Action de l'éther acétoacétique sur les diamines aromatiques; O. N. WITT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2977 et p. 3299). — En chauffant à 110-120° des quantités équimoléculaires d'éther acétoacétique et d'orthocrésylène-diamine $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_{(1)}(\text{AzH}^2)_{(3)}(\text{AzH}^2)_{(4)}$, il se forme l'eau, de l'éther acétique et de l'éthényl-crésylène-amidine



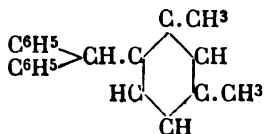
identique à la substance décrite sous ce nom par Hobrecker et par Ladenburg.

Les sels de cette base, qui fond à 201-202° sont très solubles; le chloroplatinate cristallise dans l'eau bouillante en magnifiques aiguilles jaunes. (*V. Ladenburg et Rügheimer*, t. 34, p. 171.)

G. DE B.

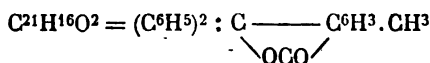
Sur le diphénylmétaxylylméthane et le diphényl-orthoxylylméthane; W. HEMILIAN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3061). — *Diphénylmétaxylylméthane*. — On obtient cet hydrocarbure en dissolvant le benzhydrol dans un excès de métaxylyène, ajoutant de l'anhydride phosphorique et chauffant à l'ébullition pendant quatre heures. Le produit de la réaction est traité par l'eau et une lessive de soude, et l'huile qui se sépare est soumise à la distillation. Il passe au-dessus de 360° une huile jaunâtre qui se prend à la longue et représente le diphénylmétaxylylméthane.

Cet hydrocarbure possède la formule $(C^6H^5)_3CH.C^6H^3(CH_3)_2$; il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable, la benzine, etc.; il fond à 61°,5 et distille au-dessus de 360°; ses solutions possèdent une légère fluorescence bleuâtre. Le reste benzhydrolique $(C^6H^5)_3CH$, qui fait partie de l'hydrocarbure, peut occuper, par rapport aux deux groupes méthyle, une position voisine (1.2.6), ou une position symétrique (1.3.5), ou enfin une position asymétrique (1.2.4 ou 1.4.6). D'après l'examen des produits d'oxydation, on peut admettre, sans aucun doute, que le diphénylmétaxylylméthane est un dérivé trisubstitué asymétrique de la benzine et qu'il est représenté par la formule de constitution suivante :



Lorsqu'on oxyde cet hydrocarbure en en faisant bouillir, pendant quinze à seize heures, 5 grammes avec 20 grammes de bichromate de potassium et 28 grammes d'acide sulfurique étendu de son double volume d'eau, on obtient un produit insoluble dans une solution de carbonate de sodium et un produit soluble dans le même véhicule.

1. *Partie insoluble dans le carbonate de sodium*. — Ce produit est constitué par la diphénylméthylphtalide

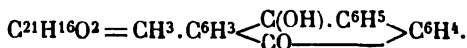


fusible à 147° et distillant au-dessus de 360°.

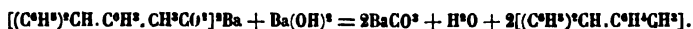
En faisant bouillir cette substance avec une solution alcoolique et concentrée de soude, elle se transforme en acide méthyltriphényloxy-méthane - orthocarbonique $(C^6H^5)_3C(OH).C^6H^3.CH_3.COOH$, qui, par réduction, passe lui-même à l'état d'acide méthyltriphé-

nylméthane-orthocarbonique $(C^6H^5)_2CH.C^6H^3.CH^3.COOH$, fusible à 203° et distillable à une haute température.

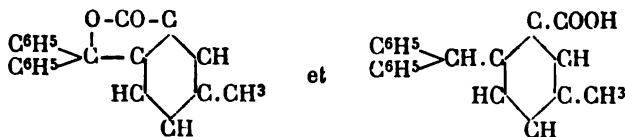
Cet acide donne de nouveau, par une oxydation ménagée, la diphenylméthylphthalide et, sous l'influence des déshydratants, des dérivés d'un méthylphénylanthracène. L'auteur a obtenu, par l'action de l'acide sulfurique, par exemple, en même temps que des produits secondaires, un corps dont l'analyse a donné à peu près les résultats voulus pour un méthylphénylanthranol $C^{21}H^{16}O$. Ce dernier corps fournit à l'oxydation une combinaison cristallisable en gros prismes, fusible à 213° et correspondant, d'après les résultats de l'analyse, au méthylphényloxanthranol,



La constitution de l'acide méthyltriphenylméthane-orthocarbonique est établie par le fait que cet acide donne à la distillation, en présence d'un excès d'hydrate de baryte, un hydrocarbure $C^{20}H^{18}$, fusible à 71° , qui a été reconnu pour être du paraméthyltriphenylméthane, lequel prendrait naissance d'après l'équation :

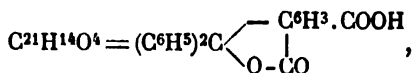


La formation de cet hydrocarbure prouve que dans l'acide méthyltriphenylméthane-orthocarbonique, ainsi que dans la méthyl-diphénylphthalide, les groupes méthyles sont en position para, par rapport au reste benzhydrol. Ces composés ont donc les formules de constitution suivantes :



Le diphenylmétaxylylméthane dont ils dérivent par oxydation est bien un dérivé trisubstitué asymétrique de la benzine.

II. *Partie soluble dans le carbonate de sodium.* — Cette solution renferme un acide diphenylphthalide-carbonique

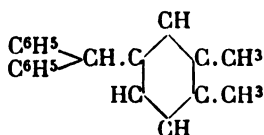


fusible à 228° .

Cet acide, distillé en présence d'un excès d'hydrate de baryte, fournit de la benzophénone, de l'acide isophthalique et de l'acide benzoïque ; par réduction, de l'acide triphenylméthane-dicarbonique (1.2.4), fusible à 278° . Lorsqu'on distille enfin ce dernier acide

avec de l'hydrate de baryte en excès, il se forme, sans produits secondaires, du triphénylméthane, tandis qu'à l'oxydation, on obtient de nouveau de l'acide diphénylphthalide-carbonique.

Diphénylorthoxylylméthane. — Cet hydrocarbure a été préparé comme le précédent, mais en partant de l'orthoxylène; il fond à 68°,5 et distille au-dessus de 360°. Le reste benzhydrol (C^6H_5)²CH pourrait théoriquement occuper dans ce composé une position voisine des groupes méthyles de l'orthoxylène (1.2.3 — 1.5.6), ou une position asymétrique (1.3.4 — 1.4.5). D'après l'examen des produits d'oxydation, le reste benzhydrol se trouve, en réalité, dans la position asymétrique, en sorte que la formule de constitution du diphénylorthoxylylméthane est la suivante :



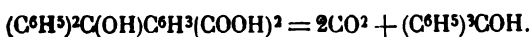
En oxydant cet hydrocarbure dans les mêmes conditions que son isomère, on obtient une très petite quantité de produit insoluble dans le carbonate de sodium, qui a été reconnu pour être de la benzophénone (la benzophénone se forme, en général, comme produit secondaire dans l'oxydation du triphénylméthane et de tous ses homologues, surtout lorsqu'on emploie un excès d'oxydant), mais il ne se forme pas de composé de la nature d'une phthalide, ce qui s'explique facilement d'après la formule de constitution de l'hydrocarbure.

L'auteur n'ayant pu isoler de composés définis dans la partie du produit de la réaction qui est soluble dans le carbonate de sodium, a soumis le tout à l'oxydation au moyen du permanganate, et a obtenu finalement de l'acide triphénylcarbinoldicarbonique $\text{C}^{21}\text{H}^{16}\text{O}^5 = (\text{C}^6\text{H}_5)^2\text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}^6\text{H}_3(\text{COOH})^2$, qui se distingue sensiblement par ses propriétés physiques et chimiques des acides obtenus par oxydation des hydrocarbures isomères.

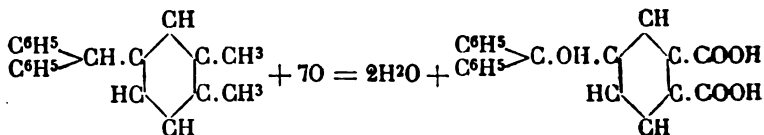
Cet acide commence à fondre à 178° et se transforme d'une manière nette à 180° en anhydride et en eau :



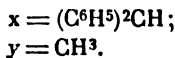
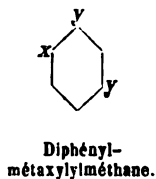
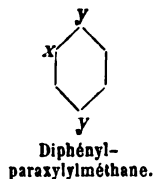
L'acide triphénylcarbinoldicarbonique résiste énergiquement aux agents réducteurs. Distillé en présence d'un excès d'hydrate de baryte, il donne du triphénylcarbinol fusible à 158°, en vertu de l'équation :



Comme on le voit, d'après ce qui précède, le produit final de l'oxydation du diphenylorthoxylylméthane est un acide alcoolique bibasique; sous l'influence des agents oxydants, les deux méthyles renfermés dans l'hydrocarbure se transforment en carboxyles et le radical : CH en : C.OH



Il résulte de cette étude, ainsi que des travaux antérieurs du même auteur (*Bull.*, t. 42, p. 411) sur le diphenylparaxylylméthane, que les trois hydrocarbures isomères $\text{C}^{24}\text{H}^{20}$ sont tous trois des dérivés trisubstitués asymétriques de la benzine



Ceci confirme la règle observée par Körner et Wroblewsky (*D. ch. G.*, t. 7, p. 1060), d'après laquelle la substitution directe d'un atome d'hydrogène dans un dérivé bisubstitué de la benzine donne principalement un dérivé trisubstitué asymétrique.

L'auteur a essayé, mais sans pouvoir obtenir des corps définis, de préparer quelques produits de substitution bromés, sulfoconjugués et nitrés des trois hydrocarbures. Ils paraissent cependant présenter de grandes analogies avec le triphénylméthane, spécialement lorsqu'on les soumet successivement à la nitration, à l'oxydation et à la réduction.

F. R.

Dérivés bromés de l'acide diphénique; Ad. CLAUS et MAX ERLER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3149).— Le brome n'agit que très lentement et très imparfaitement à froid sur l'acide diphénique; par contre, il fournit à chaud, suivant les conditions, divers dérivés bromés.

En chauffant pendant quelques jours à 80-100°, une molécule d'acide diphénique avec deux molécules de brome, il se forme principalement de l'acide monobromodiphénique et le dibromure

de cet acide. Si l'on opère à une température plus élevée, on obtient de l'acide dibromodiphénique, et enfin, à une température de 150-180°, les trois dérivés bromés que nous venons de signaler. A 200° on n'obtient que les acides mono- et dibromodiphéniques.

Les trois dérivés bromés, dont il est question, sont faciles à purifier et à séparer; le dibromure de l'acide dibromodiphénique est totalement insoluble dans l'alcool froid, fort peu soluble dans l'alcool chaud, tandis que les acides mono- et dibromés sont facilement solubles; on les sépare l'un de l'autre au moyen de leurs sels de baryum, celui de l'acide monobromé étant beaucoup moins soluble dans l'eau que celui de l'acide dibromé.

Acide monobromodiphénique $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3\text{Br}.\text{CO}^2\text{H}. \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}. \end{array}$ — Cet acide est

facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable, peu soluble dans l'eau, le chloroforme et la benzine. Il fond à 235-236° (non corr.), il se sublime difficilement en se décomposant en partie: il paraît dans ces conditions fournir un anhydride dont le point de fusion est un peu moins élevé. Le *sel neutre de sodium* est très soluble, celui de *baryum* est fort peu soluble dans l'eau et cristallise avec 3 aq.; l'auteur décrit également des sels neutres d'*argent* et de *cuivre*, ainsi que l'*éther diéthylique*, lequel cristallise très lentement et fond à 65° (non corr.).

Dibromure de l'acide monobromodiphénique $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{Br}(\text{CO}^2\text{H})^2\text{Br}^2$. — Il se forme toujours en même temps que l'acide monobromé mais par contre, il est très difficile à obtenir en partant de cet acide. On le purifie par cristallisation dans l'alcool, d'où il se sépare en aiguilles brillantes, fusibles vers 256° en se décomposant.

Le dibromure se décompose complètement, lorsqu'on le chauffe sous pression à 200°, en acides carbonique et bromhydrique, en même temps qu'il se forme de l'acide dibromodiphénique; il est peu soluble dans la plupart des dissolvants, mais les solutions aqueuses des alcalis ou de leurs carbonates le dissolvent, probablement avec formation de sels. Ces solutions sont fort peu stables, elles se décomposent, par la chaleur, en bromure alcalin et dibromodiphénates. Le dibromure résiste mieux à l'action des acides; il possède, malgré sa faible solubilité, une saveur amère fort désagréable et particulière à tous les dérivés de l'acide diphénique. Son *sel neutre de sodium* $\text{C}^{14}\text{H}^7\text{Br}(\text{CO}^2\text{Na})^2\text{Br}^2$ cristallise en feuilles soyeuses sans eau de cristallisation.

Acide dibromodiphénique $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{Br}^2(\text{CO}^2\text{H})^2$. — Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable, peu

soluble dans l'eau, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone. Il fond à 245° sans décomposition et se sublime très difficilement; il paraît former dans ces conditions un anhydride. Les sels alcalins de l'acide dibromodiphénique sont tous très solubles; le sel de calcium cristallise avec 3 aq.; le sel de plomb est peu soluble dans l'eau; celui d'argent est plus facilement soluble dans l'eau que le sel correspondant de l'acide monobromé. L'éther diéthylique se présente sous la forme de cristaux fusibles à 105-106°.

L'acide dibromodiphénique dont nous venons de parler paraît n'être pas identique à celui qui a été préparé par Ostermayer, au moyen de la dibromophénanthrène-quinone et dont le point de fusion est indiqué à 295°. De nouvelles recherches sont nécessaires pour vérifier ce fait.

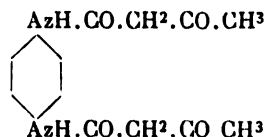
En distillant l'acide monobromodiphénique avec de la chaux, on a obtenu la monobromodiphénylèneacétone $C^{13}H^7BrCO$ fusible à 122° et donnant par distillation sèche, sur la poudre de zinc, du fluorène fusible à 111°. L'acide dibromodiphénique donne, dans les mêmes conditions, la dibromodiphénylèneacétone $C^{13}H^6Br^2CO$ fusible à 130°.

F. R.

Rectification; L. KNORR (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3303). — La communication de M. Otto Witt sur l'action de l'éther acétylacétique sur l'orthotoluyène-diamine décide M. Knorr à corriger une faute d'impression qui s'est glissée dans son mémoire: « Synthèse de dérivés quinoléiques » (*Bull.*, t. 44, p. 560).

Il y décrit un corps de formule $(C^{14}H^{16}Az^2O^2)$ obtenu par l'action de l'éther acétylacétique sur la paraphénylène-diamine. C'est par erreur qu'on a imprimé orthophénylène-diamine au lieu de « paraphénylène-diamine ».

En outre, l'auteur ayant montré, dans les *Annales de Liebig*, (t. 236, p. 69) que l'acide anilacétylacétique devait être regardé comme l'anilide de l'acide acétylacétique, le produit de l'action de l'éther acétylacétique sur la paraphénylène diamine doit également être envisagé comme un corps du genre amide :



Il n'a pu arriver à la condensation de ce composé en dérivé quinoléique. L'acide sulfurique à froid est sans action, et à chaud régénère la paraphénylène-diamine.

M. Knorr a l'intention de recommencer ses tentatives dans des conditions différentes.

M. H.

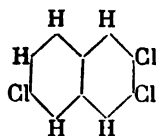
Sur l'acide β -naphtol- β -disulfonique; Ad. CLAUS et O. SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3172). — Le sel de sodium de l'acide disulfonique du β -naphtol (sel G du commerce) a été traité au bain-marie pendant plusieurs heures par le pentachlorure de phosphore; il ne se forme, dans ce cas, que du disulfochlorure de β -naphtol; par contre, lorsqu'on chauffe ce même sel avec plus de deux molécules de pentachlorure de 110° à 200°, il se forme des éthers phosphoriques, et enfin en chauffant en tube scellé il se forme principalement du dichloronaphtol et de la trichloronaphtaline. Le meilleur rendement s'obtient en employant pour une molécule de sel de sodium 5 molécules de pentachlorure de phosphore et en chauffant huit à dix heures à 210° en autoclave. Le produit de la réaction, distillé avec la vapeur d'eau, fournit une substance fusible à 60-70°, composée en majeure partie de dichloronaphtol, de trichloronaphtaline et de tétrachloronaphtaline. Il est probable que la dichloronaphtaline provient d'une petite quantité de β -naphtol- β -monosulfonate de sodium renfermé dans le sel G, tandis que la tétrachloronaphtaline provient du β -disulfonate lui-même, par chloruration plus complète.

Le dichloronaphtol s'extrait facilement du produit de la réaction au moyen d'une solution alcaline; on le purifie en le faisant cristalliser dans l'eau, d'où il se sépare sous la forme de fines aiguilles fusibles à 125°.

La trichloronaphtaline est plus difficile à purifier; il a fallu, pour l'obtenir dans un état analysable, lui faire subir une vingtaine de cristallisations dans l'alcool. La trichloronaphtaline se présente sous la forme d'aiguilles blanches, fusibles à 90°. On connaît jusqu'à présent deux trichloronaphtalines possédant ce point de fusion; elles sont très probablement identiques et possèdent la constitution α_1 - β_1 - β_2 , mais celle qui a été préparée par les auteurs paraît sûrement d'une constitution différente, car, soumise à l'oxydation en la chauffant en tube scellé à 210°, avec de l'acide nitrique de 1,16 de densité, elle donne de l'acide dichlorophthalique et une petite quantité d'acide monochlorophthalique. Oxydée en solution acétique par l'acide chromique, elle fournit, dans une première phase, de la trichloronaphtoquinone, qui est oxydée ensuite en acide chlorophthalique.

La trichloronaphtoquinone étant très difficile à séparer de la trichloronaphtaline, les auteurs l'ont étudiée indirectement en la trans-

formant en dichloronaphtoquinone-anilide $C^{10}H^3Cl^2O^2.AzH.C^6H^5$ fusible à 228° . Comme on a pu s'assurer (en dosant l'acide chlorhydrique qui prend naissance) que cette anilide a été formée au moyen de la quinone par l'échange d'un atome de chlore contre le reste de l'aniline, il en résulte que la quinone dont elle dérive est bien une trichloronaphtoquinone et qu'elle se forme au moyen de la trichloronaphtaline sans qu'un atome de chlore soit éliminé à l'oxydation. Or, comme jusqu'à présent on sait que si un atome d'halogène se trouve dans le noyau de la naphtaline en position α et qu'on soumette le corps à l'oxydation, l'atome d'halogène est oxydé en α -naphtoquinone, il s'ensuit que dans la trichloronaphtaline en question, qui s'oxyde sans élimination de chlore en trichloronaphtoquinone, aucun des atomes de chlore ne doit posséder la position α et que cette trichloronaphtaline doit avoir la formule de constitution suivante :



Pour ce qui concerne le dichloronaphtol et l'acide β -naphtol- β -disulfonique, la détermination de la position ne peut pas se déduire de la même manière. D'après les résultats obtenus jusqu'ici, il reste encore à déterminer si un atome de chlore ou un groupe sulfonique se trouve du même côté du noyau de la naphtaline que l'hydroxyle, ou si les deux atomes de chlore ou les deux groupes sulfoniques se trouvent dans l'autre partie du noyau. Les auteurs espèrent résoudre cette question par l'examen des produits d'oxydation du dichloronaphtol.

F. R.

Sur l' α -naphtylméthylacétone; Ad. CLAUS et P. FEST (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3180). — Une communication récente de Pampel et Schmidt (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2898), dans laquelle il est question de ce même corps, engage les auteurs à publier dès à présent le résultat de leurs recherches, entreprises du reste à un autre point de vue, mais dans lesquelles ils ont eu l'occasion de s'occuper de l' α -naphtylméthylacétone. Cette acétone a été préparée par la méthode ordinaire, en faisant agir le chlorure d'acétyle sur la naphtaline, en présence de chlorure d'aluminium. Dans ces conditions, il se forme principalement une acétone et celle-ci, comme le prouve son oxydation en acide α -naphtoïque, est l' α -naphtylméthylacétone. Elle se présente sous la forme d'une

huile presque inodore, distillant de 295 à 297°, se prenant par le refroidissement et fondant alors à 34° (non corr.). Elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, etc.

Les auteurs ont préparé l' α -naphtylacétoxime et l' α -naphtylméthylacétone-phénylhydrazine pour lesquelles ils n'ont pas trouvé tout à fait les mêmes points de fusion que Pampel et Schmidt. Le premier de ces dérivés $C^{10}H^7.C.CH^3.AzOH$ fond à 145°; le second $C^{10}H^7.C.CH^3.Az^2H.C^6H^5$ fond à 173°.

Ils se sont proposé de déterminer si l' α -naphtylméthylacétone appartient aux acétone mixtes qui se transforment directement par oxydation en acides α -acétone-carboniques et ils ont trouvé qu'en réalité tel était le cas. Ils ont obtenu en effet par oxydation l'acide α -naphtylglyoxylique (α -naphtoylformique) $\alpha-C^{10}H^7.CO.COOH$, qui s'oxyde lui-même en acide α -naphtoïque fusible à 160° et acide carbonique, ce qui détermine en même temps la constitution de l'acétone en question.

Les auteurs décrivent les sels de *calcium* et de *baryum* de l'acide α -naphtoylformique; ils supposent, sans avoir pu encore le constater, que cet acide est identique à l'acide préparé par Bössneck (*Bull.*, t. 39, p. 491 et t. 40, p. 317), au moyen de l' α -cyanure de naphtoyle. Ils se sont occupés également de la préparation des naphtyléthylacétone et naphtylbutylacétone.

F. R.

Sur un acide β -naphtylamine-sulfonique; S. FORSLING (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1715). — En chauffant de la β -naphtylamine à 140° avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient un acide monosulfoné, qui cristallise dans l'eau en fines aiguilles blanches.

Sel de potassium $C^{10}H^6AzH^2SO^3K$. — Petites aiguilles microscopiques, solubles dans l'eau.

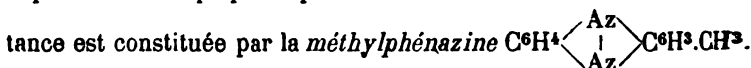
Le *sel desodium* renferme $4H^2O$; les *sels barytiques* 4 et $6H^2O$. Ces deux sels sont très solubles dans l'eau.

Dérivé diazoïque $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} SO^3 \\ \diagup \diagdown \\ Az \end{smallmatrix} Az$. — On fait passer un courant d'acide nitreux à travers un mélange d'éther et d'alcool tenant en suspension l'acide sulfonique libre. Il se forme une poudre cristalline constituée par le dérivé diazoïque. Soumis à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce corps fournit un *acide chloro-sulfoné*, dont le sel sodique est transformé par PCl^5 en

sulfochlorure de β -chloronaphtaline, fusible à 128-129°. L'action ultime de PCl_5 transforme cette substance en δ -dichloronaphtaline, fusible à 61°,5.

G. DE B.

Sur la méthylphénazine; V. MERZ (*D. ch. G.*, t. 19, p. 725). — Action de la pyrocatechine sur l'o.-crésylènediamine. — On chauffe pendant huit heures en tube scellé à 200-220°, un mélange équimoléculaire de pyrocatechine et d'orthodiamine, on traite par l'eau chaude le produit de la réaction et on épuise par l'alcool bouillant le résidu insoluble. On filtre, on précipite des impuretés par l'addition d'une petite quantité d'eau, on ajoute ensuite une certaine quantité d'eau bouillante et on abandonne à la cristallisation. Il se forme des aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 117°, qui se subliment assez facilement, mais se décomposent par la distillation sèche. La vapeur d'eau les entraîne difficilement. La vapeur de ce corps provoque la toux et l'éternuement. Cette substance est constituée par la méthylphénazine



Le méthylphénazine est une base bien caractérisée qui se dissout dans les acides étendus en jaune clair. L'acide sulfurique concentré donne une coloration d'un rouge de sang. Le chloroplatinate forme des lamelles orangées, anhydres, ayant pour formule $(\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{Az}^2.\text{HCl})^3\text{PtCl}^4$.

Le picrate $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{Az}^2.\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^3\text{OH}$ est peu soluble dans la benzine froide; il cristallise en formes arrondies, fusibles à 168°.

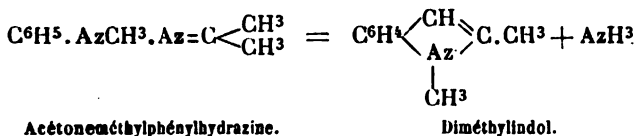
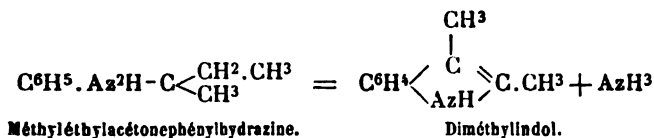
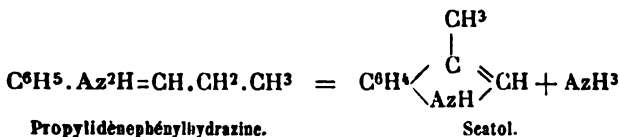
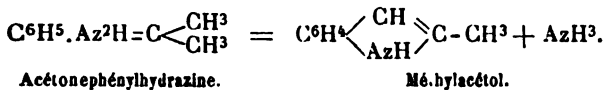
La méthylphénazine paraît pouvoir fixer de l'hydrogène; si, en effet, on fait passer de l'hydrogène sulfuré à travers une dissolution ammoniacale alcoolique de la base, le liquide se prend en une masse composée de lamelles blanches, douées d'éclat argentin. Ce corps se colore très rapidement à l'air.

Le rendement en méthylphénazine atteint 50 0/0 du poids de la pyrocatechine employée.

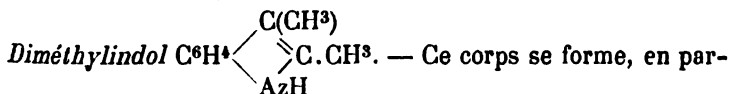
G. DE B.

Synthèse de dérivés de l'indol; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1563). — Les combinaisons de l'acide pyruvique et d'autres acides acétoniques avec les hydrazines aromatiques, chauffées avec l'acide chlorhydrique étendu, seul ou en présence du chlorure de zinc, se scindent en ammoniacque et en dérivés de

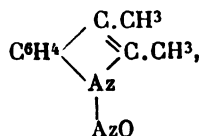
l'indol. Les exemples suivants font comprendre le mécanisme de ces réactions.



DÉRIVÉS DES ACÉTONES. — *Méthylacétol.* — On chauffe à 180° une partie d'acétone-phénylhydrazine avec 5 parties de chlorure de zinc. La réaction est achevée en quelques minutes ; on entraîne le corps formé par un courant de vapeur d'eau. Le produit est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole. Le rendement dépasse 60 0/0 du rendement théorique.

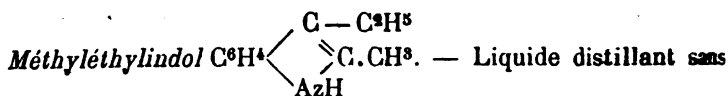


tant de méthyléthylacétone-hydrazine, d'une manière analogue au corps précédent. Il fond à 106° et ne colore pas le bois de sapin. L'acide nitreux le transforme en nitrosamine

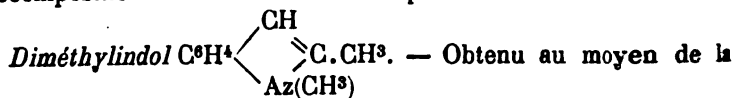


qui, traitée par le chlorure stanneux, régénère le diméthylindol.

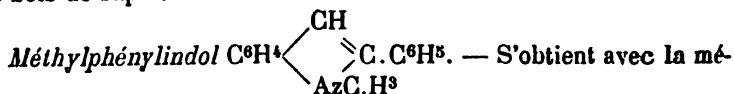
A côté du diméthylindol, il se forme, par le chlorure de zinc, un corps probablement analogue au méthylacétol, qui colore le bois de sapin en rouge intense.



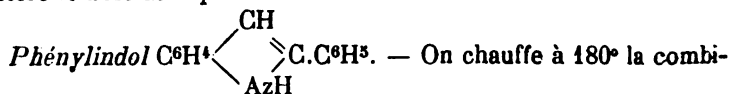
décomposition. La nitrosamine correspondante est huileuse.



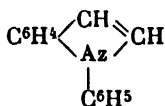
méthylphénylhydrazine et de l'acétone. Solide, fusible à 56° ; colore le bois de sapin.



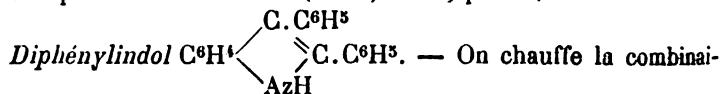
thylphénylhydrazine et le méthylbenzoyl. Fond à $100-101^\circ$ et colore le bois de sapin.



naison de méthylbenzoyl et de phénylhydrazine avec du chlorure de zinc. Le corps obtenu est identique à l' α -*phénylindol* de A. Pictet (*Bull.*, t. 47, p. 230) et isomère du phénylindol



décrit par Fischer et Hess (*Bull.*, t. 48, p. 514).



son de la phénylhydrazine de la désoxybenzoïne avec du chlorure de zinc. Le corps obtenu est inodore, fond à $122-123^\circ$ et distille sans décomposition à une température élevée. Il ne colore pas le bois de sapin.



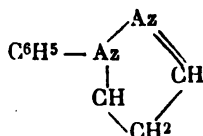
propionique se combine facilement à la phénylhydrazine. La combinaison, mélangée avec son poids de chlorure de zinc, donne lieu à une élévation de température considérable; au bout de quelques minutes la réaction est achevée. On entraîne le scatol par un courant de vapeur d'eau et on le purifie par cristallisation dans la ligroïne bouillante. Le rendement en scatol atteint le tiers du poids

de la combinaison de phénylhydrazine employée. Le scatol pur ainsi obtenu fond à 95° et est doué d'une forte odeur fécale. Traité par l'hydrogène naissant, il se transforme en un produit de réduction

liquide $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CH} - \text{CH}^3 \\ \text{AzH} \end{matrix} > \text{CH}^3$, qui bout à 226-227°.

L'aldéhyde valérianique et l'œnanthol fournissent des dérivés homologues du scatol.

Quant aux aldéhydes non saturées, par exemple l'acroléine, elles se comportent d'une manière différente. Le produit obtenu avec la phénylhydrazine ne fournit pas de dérivé de l'indol sous l'influence du chlorure de zinc ; le corps a probablement pour formule



et présente d'étroits rapports de parenté avec les pyrazols de L. Knorr.

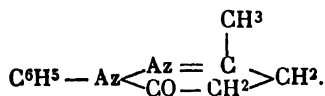
DÉRIVÉS DES ACIDES ACÉTONIQUES. — *Acide indol-carbonique*

$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{AzH} \end{matrix} > \text{C} \cdot \text{CO}^2\text{H}$. — En chauffant à 195-200°, avec du chlorure

zinc, le dérivé de l'acide pyruvique, ou mieux d'un de ses éthers avec la phénylhydrazine, on obtient une petite quantité d'acide indol-carbonique. Ce corps cristallise en fines aiguilles soyeuses, solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, fusibles vers 200° en se décomposant en partie.

Acide méthylindol-acétique. $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{CH}^3 \text{CO}^2\text{H} \\ \text{AzH} \end{matrix} > \text{C} \cdot \text{CH}^3$. — L'acide

lévulique et la phénylhydrazine se combinent facilement en solution acétique ; le composé obtenu $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Az}^2\text{H} = \text{C} \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$, fond à 108° et se transforme à 170° en un anhydride fusible à 107°, distillant sans décomposition et qui a probablement pour formule



Pour éviter la formation de cet anhydride, on fond l'acide avec du chlorure de zinc et on maintient pendant longtemps la tempé-

rature à 135-140°. En traitant par l'eau, l'acide méthylindolacétique reste insoluble ; on le purifie par cristallisation dans l'acide acétique. L'acide obtenu fond à 195-200°, en perdant de l'acide carbonique et en fournissant le même diméthylindol que le corps obtenu par la méthyléthylacétone et décrit précédemment.

Acide diméthylindolacétique $C^6H^4 \begin{cases} C.CH^3.CO^2H \\ \text{C}.CH^3 \\ Az.CH^3 \end{cases}$. — On ob-

tient l'éther de cet acide au moyen de la combinaison de la méthylphénylhydrazine avec l'éther lévulique. L'acide libre fond à 186° et se décompose à une température élevée en acide

carbonique et en triméthylindol $C^6H^4 \begin{cases} C.CH^3 \\ \text{C}.CH^3 \\ Az.CH^3 \end{cases}$. Ce dernier est

liquide, ne colore pas le bois de sapin, et peut être distillé sans décomposition.

Acide diméthylindol-carbonique $C^6H^4 \begin{cases} C.CO^2H \\ \text{C} - CH^3 \\ Az.CH^3 \end{cases}$. — L'éther

a été obtenu par l'action du chlorure de zinc sur la combinaison de la méthylphénylhydrazine avec l'éther acétoacétique. L'acide libre fond à 200°, et se scinde en CO^2 et en diméthylindol.

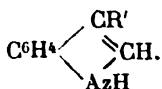
La préparation de dérivés de l'indol en partant d'éther acétoacétique et d'hydrazines primaires offre plus de difficultés ; en effet, la phénylhydrazine, par exemple, se combine bien avec l'éther acéto-acétique pour former, avec élimination d'eau, un produit de condensation huileux ; mais ce dernier a une grande tendance à perdre de l'alcool pour se transformer en *oxyméthylquinizine*, inattaquable par le chlorure de zinc. En additionnant le produit huileux primitif de chlorure de zinc et en chauffant à 135-140°, il se forme une petite quantité de dérivés de l'indol, qui n'ont pas été étudiés.

On peut remplacer la phénylhydrazine par ses homologues et par la naphthylhydrazine. Avec cette dernière et l'acétone, l'auteur a obtenu un corps huileux, distillant dans le vide sans décomposition et colorant en violet bleu un copeau de bois de sapin ; le corps est probablement le *méthylacétol de la série naphthalique*.

Les recherches précédentes ont conduit aux règles générales suivantes :

1° Tous les dérivés de l'indol provenant des hydrazines primaires renferment un groupe *imide*. L'acide nitreux transforme

en *nitrosamines* les dérivés de l'indol de la formule générale



où R' représente un radical alcoolique monatomique, tandis que l'indol et le méthylacétol fournissent avec l'acide nitreux des dérivés azotés beaucoup plus complexes ;

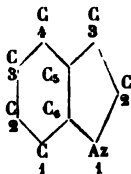
2° Les homologues de l'indol, traités par l'hydrogène naissant, se transforment en dérivés plus hydrogénés, dont le premier représentant est l'*hydrométhylacétol* de Jackson (*Bull.*, t. 37, p. 71) ;

3° Le bois de sapin n'est plus coloré par les dérivés de l'indol renfermant deux radicaux alcooliques à la place de l'hydrogène du noyau *indol* ; il en est de même si un seul de ces atomes est remplacé par le carboxyle CO^2H .

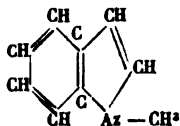
G. DE B.

Sur quelques réactions de l'indol ; Émile FISCHER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2988). — En se basant sur la grande analogie qui existe entre l'indol et le pyrrol, l'auteur a étudié comparativement l'action des aldéhydes, des anhydrides acides et des corps diazoïques sur les trois méthylindols : méthylacétol, Pr. Indol, méthylindol (1) et scatol.

(1) Il est nécessaire de rappeler, à propos de cette dénomination, la nomenclature proposée par Baeyer et Fischer (*D. ch. G.*, t. 17, p. 960, et *Annalen*, t. 236, p. 121) pour les dérivés de l'indol. Ils désignent le noyau azoté de l'indol, qui n'est autre qu'un noyau pyrrolique, par le symbole Pr. et ils comptent les positions de ce noyau en commençant par l'azote, et celles du noyau benzolique en commençant par l'atome de carbone correspondant. On a donc le schéma suivant :



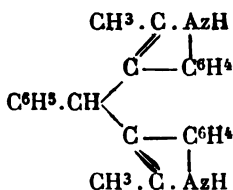
En outre, comme on ne comptait pas jusqu'à présent l'azote dans les noyaux azotés, par exemple dans la quinoléine, il paraît opportun, pour éviter des erreurs, d'ajouter au chiffre indiquant la position de l'azote l'index *n*. La formule de constitution du méthylindol désigné par Pr. 1*n*-méthylindol sera donc :



Action des aldéhydes. — La benzaldéhyde (1 mol.) réagit facilement au bain marie sur le méthylacétol (2 mol.) et fournit un composé de la formule $C^6H^5.CH(C^9H^8Az)^2$; on obtient en employant la paraldéhyde une combinaison analogue, la réaction étant facilitée par l'addition d'une petite quantité de chlorure de zinc. Avec le méthylindol Pr. 1n la réaction ne s'opère que très lentement à 100°, et beaucoup plus rapidement en présence de chlorure de zinc; on obtient un corps cristallisé fusible à 197°.

Enfin le scatol donne un produit résineux qu'on peut cependant faire cristalliser dans l'alcool, mais ce dérivé est plus soluble et fond à une température plus basse que les précédents; en outre il ne se forme qu'en chauffant très longtemps et en présence de chlorure de zinc.

Dans la combinaison des deux premiers méthylindols avec la benzaldéhyde, il est probable que c'est l'actome d'hydrogène Pr. 3 qui est substitué, en sorte que le benzylidèneméthylacétol qui prend naissance serait représenté par le schéma suivant :



Action des anhydrides acides. — En chauffant au bain-marie, en présence de chlorure de zinc, parties égales d'anhydride phthalique et de méthylacétol, on obtient $C^9H^8Az.C^8H^4O^3$; ce composé cristallisé dans l'alcool se transforme au-dessus de 200°, avec dégagement de CO^2 , en un liquide rougeâtre. Il est soluble dans les alcalis.

Le méthylindol Pr. 1n donne dans les mêmes conditions un dérivé cristallisé, insoluble dans les alcalis et par conséquent de constitution différente.

Le premier de ces dérivés est probablement un acide de la formule $C^9H^8Az.CO.C^8H^4CO.OH$ dans lequel il reste à déterminer la position du carbonyle qui peut être lié à l'azote ou à un atome de carbone du méthylacétol.

Lorsqu'on, chauffe pendant quelques heures au bain-marie, le méthylindol Pr. 1n avec de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc, on obtient un composé très semblable à l'acétylméthylacétol préparé par Jackson en faisant agir l'anhydride acétique sur le méthylacétol, en présence d'acétate de soude.

L'auteur admet, d'après des considérations qu'on trouve dans le

mémoire original, que l'acétyle se fixe à un atome de carbone et probablement à celui qui occupe la place Pr. 3 tandis que Jackson (*Bull.*, t. 27, p. 71) le fixait à l'atome d'azote.

Action des corps diazoïques — Le chlorure de diazobenzol fournit, avec le méthylacétol, en présence d'un acétate, un composé azoïque, très semblable au pyrrolazobenzol. Il possède la formule $C^6H^5Az = AzC^6H^5Az$ et cristallise en aiguilles fusibles à 115-116°; il donne, par réduction, de l'aniline et de l'amidométhylacétol.

La ressemblance qui existe entre l'indol et le pyrrol faisait prévoir que les réactions observées avec les dérivés de ce dernier se retrouveraient chez les dérivés de l'indol, ce qui est confirmé par cette étude.

F. R.

Sur le pouvoir rotatoire des bases pipéridiques ;
A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2975). — L'auteur a essayé le dédoublement des bases pipéridiques inactives en projetant dans une solution sursaturée de bitartrate droit de la base en question quelques cristaux de bitartrate droit de conicine. Les cristaux qu'on obtient de cette manière sont séparés de l'eau mère, fortement pressés et transformés en base. On mesure ensuite le pouvoir rotatoire du produit obtenu à l'aide du saccharimètre à pénombres de Laurent.

On a trouvé ainsi :

1° Pour l' α -pipécoline, $C^6H^{13}Az$, $\alpha_D = 21^\circ, 74$;

2° Pour l' α -éthylpipéridine, $C^7H^{15}Az$, $\alpha_D = 6^\circ, 75$.

On n'a pu opérer de dédoublement avec l' α -isopropylpipéridine ni avec la β -pipécoline. Le tartrate a cristallisé complètement sans laisser d'eau mère.

Dans le but d'obtenir la base qui dévie à gauche, on a transformé en base l'eau mère du bitartrate d' α -pipécoline. La mesure du pouvoir rotatoire a donné $14^\circ 12'$ vers la gauche, ce qui montre que le produit n'était pas pur. On le transforme alors en chlorhydrate qu'on traite par l'iodocadmiate de potassium moyennement concentré; le léger précipité qu'on obtient est filtré, et le filtratum transformé de nouveau en base. Cette fois, le pouvoir rotatoire est devenu 19° . Le produit a donc été enrichi en base gauche.

L'auteur a cherché à décider si l'impureté qui diminuait ce pouvoir rotatoire était de la base droite ou de la base inactive, ou, ce qui est la même chose, si la base inactive est un mélange ou une combinaison des deux variétés optiquement actives.

Dans le premier cas, l'iodocadmiate opérerait la séparation de

la base gauche et de la base droite, dans le second cas, il effectuerait le dédoublement de la base lévogyre d'avec la base inactive; or, l'expérience directe vient confirmer la seconde hypothèse.

Les bases sont donc inactives par compensation et constituent des combinaisons des deux bases actives, et, de plus, il paraît démontré que le fait de la cristallisation ne donne lieu qu'à une séparation partielle des deux bases. La base gauche est alors souillée d'une partie de la base inactive inaltérée, ce qui diminue son pouvoir rotatoire.

Les recherches de MM. Wyrouboff, Scacchi, van' t Hoff et Deventer ont montré qu'il existe pour ces sels dédoublables une température spéciale, dite *température de transformation*, au-dessus ou au-dessous de laquelle le bitartrate se transforme en un mélange des deux sels actifs. On n'a pas pu trouver de température de transformation pour la β -pipécoline et l' α -isopropylpipéridine, ce qui semble indiquer l'impossibilité de dédoubler ces deux substances. La théorie de Le Bel et van't Hoff prévoyait ce fait par la β -pipécoline.

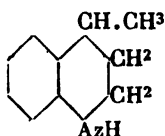
Le faible pouvoir rotatoire de l' α -éthylpipéridine, $6^{\circ},75$, comparé à celui de l' α -pipécoline, fait supposer à M. Ladenburg qu'il n'a pas eu en main un produit pur. Les impuretés seraient de la base γ , de la base inactive, ou même de la base α -gauche, malgré ce qu'il semble y avoir là d'in vraisemblable. En effet, l'auteur, ayant fait une solution sursaturée de tartrate sodico-ammonique et ayant projeté un cristal droit, a obtenu une masse cristalline qui, redissoute dans l'eau, a nettement dévié à gauche. Il s'était précipité plus de tartrate gauche que de tartrate droit. M. H.

Essai de réduction de l'oxylépidine et de la méthyloxyolépidine; L. KNORR et C. KLOTZ (D. ch. G., t. 19, p. 3299). — L'oxylépidine et la méthyloxyolépidine résistent comme le carbostyrile à l'action des réducteurs acides; au contraire, ils sont facilement attaqués par les réducteurs alcalins, comme l'amalgame de sodium et l'alcool, ou le sodium et l'alcool. Si on ajoute à une solution alcoolique d'oxylépidine un excès d'amalgame de sodium, il se sépare au bout de quelques instants une matière floconneuse blanche que son insolubilité dans l'eau, dans les alcalis et dans l'alcool rend facilement purifiable. Cristallisée dans l'acide acétique concentré, elle fond à 280° . Sa formule est $(C^{10}H^{10}AzO)^2$.

Cette substance est faiblement basique; elle diffère de l'oxylépidine par la disparition de la fonction acide de cette dernière. Elle

dérive sans aucun doute d'un diquinolyle, mais l'endroit où se fait la soudure des deux noyaux quinoléiques est encore indéterminé.

Le sodium métallique agit beaucoup plus énergiquement que son amalgame. 1 partie d'oxylépidine est dissoute dans 10 parties d'alcool; on porte la solution à l'ébullition et on y projette le sodium par petits morceaux, jusqu'à ce qu'il refuse de se dissoudre. On étend d'eau, on évapore l'alcool, et on distille dans la vapeur d'eau. Il passe une huile incolore qui est la *tétrahydrolépidine*, et qui est toute semblable à la tétrahydroquinoléine et à la tétrahydroquinaldine.



Cette huile est desséchée sur la baryte; elle possède une odeur piquante, et bout à 250-253° sous la pression de 740 millimètres.

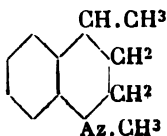
Pour l'identifier avec la tétrahydrolépidine, on a préparé cette dernière par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Le liquide alcalin d'où on a retiré la tétrahydrolépidine abandonne des aiguilles qui diffèrent de l'oxylépidine par leur insolubilité dans les alcalis. L'analyse conduit à une dihydro-oxylépidine, mais la place occupée par les deux atomes d'hydrogène supplémentaires est encore incertaine. La disparition des propriétés acides de l'oxylépidine fait supposer une transformation analogue à celle qu'on observe pour la tropine et la conhydrine.

La dihydro-oxylépidine est une base très faible; ses sels sont dissociés par l'eau. Elle est insoluble dans l'alcali, difficilement soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. L'acide nitrique à chaud la transforme en un acide non encore étudié.

Réduction de la méthylloxylépidine. — L'amalgame de sodium et l'alcool froid donnent naissance à un corps fondant à 268°, qui a pour formule $(C^{11}H^{12}AzO)^2$. Il est semblable au produit analogue donné par l'oxylépidine. Il est insoluble dans les alcalis, l'eau et l'alcool. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, d'où l'addition d'eau le précipite.

Le sodium et l'alcool donnent la *diméthyltétrahydroquinoléine* ;



Elle bout à 255° sous la pression de 757 millimètres. Fraîchement distillée, elle est incolore, mais elle brunit à l'air en s'oxydant. Elle se comporte comme la méthylquinoléine de Königs et Hoffmann; elle fournit un chloroplatinate jaune et un dérivé nitrosé huileux d'un rouge orangé.

Pour établir sa formule de constitution, on démontre son identité avec la base obtenue avec l'iodométhylate de lépidine par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

Réduction du carbostyrile. — Ce dernier donne, par l'action du sodium et de l'alcool, la tétrahydroquinoléine. M. H.

Sur l' α et la γ -éthylquinoléine; L. REHER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2995). — L'auteur a obtenu l' α et la γ -éthylquinoléine en se servant de la méthode employée par Ladenburg pour la synthèse des homologues de la pyridine.

On chauffe pendant deux heures l'iodéthylate de quinoléine entre 280 et 290°. Le produit résineux obtenu est additionné d'acide chlorhydrique et distillé avec la vapeur d'eau. On se débarrasse ainsi d'un carbure d'hydrogène dont on parlera plus loin. La liqueur est alors saturée par une lessive de potasse et redistillée dans la vapeur d'eau. Le produit de cette distillation est épuisé par l'éther; une fois l'éther évaporé, on soumet le résidu à la distillation fractionnée. La plus grande partie passe de 240 à 280° et peut facilement, par le fractionnement, être séparée d'un peu de quinoléine. En revanche, les deux éthylquinoléines qui prennent naissance dans l'opération ne se laissent pas aisément séparer; ce n'est qu'au bout d'une trentaine de fractionnements qu'on peut séparer deux portions bouillant, l'une à 255-260°, l'autre à 270-275°.

α -éthylquinoléine. — Elle a été trouvée dans les portions inférieures de la fraction 255-260°. C'est une base très hygroscopique qui ne peut être séchée que par un long mélange avec de la potasse. C'est un liquide incolore, d'odeur quinoléique, peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et le sulfure de carbone. Elle se colore en rouge à la lumière. Elle n'a pas cristallisé dans un mélange d'acide carbonique liquide et d'éther.

Le chlorhydrate et le nitrate de cette base n'ont pu être obtenus à l'état cristallin que par un long séjour au-dessus de l'acide sulfurique. Ce sont des masses cristallines blanches, très rapidement déliquescents.

En revanche, le chlorhydrate donne de nombreux sels doubles, peu solubles.

Le *chloromercurate* est obtenu cristallisé par dissolution dans l'eau bouillante ou dans l'alcool, sous la forme de fines aiguilles blanches, qui fondent à 118°.

Le *chloroplatinate* est en cristaux tabulaires, qui fondent à 190°.

Le *chloraure* dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud se dépose en aiguilles jaune serin, qui fondent à 142°.

Le *chlorostannate* est en cristaux blancs.

Le *picrate* forme de belles aiguilles jaune d'or, très longues, qui fondent à 146-147°.

Le *chromate* et le *chlorozincate* ont été obtenus sous la forme d'huiles rouges, qui, même au bout d'une semaine, n'ont pas cristallisé dans un mélange réfrigérant.

L' α -éthylquinoléine se distingue par là de la quinoléine, dont les sels correspondants cristallisent très bien.

On a oxydé la base à l'aide de l'acide chromique, pour savoir si le groupe éthylique était réellement dans la position α et si l'on obtiendrait de l'acide quinaldique. C'est ce que l'expérience a vérifié. On emploie le procédé employé par Riedel pour l'oxydation de la β -éthylquinoléine (*Bull.*, t. 41, p. 136). L'acide est transformé en sel de cuivre; ce dernier est soigneusement lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré. L'acide est ensuite combiné à l'acide sulfurique. L'évaporation de la solution donne le sulfate en gros cristaux facilement solubles dans l'eau.

On a préparé ensuite le *chloroplatinate*, qui a été reconnu identique à celui de l'acide quinaldique. Il cristallise en tables épaisses, de couleur brune, qui perdent à 100° leur eau de cristallisation et se réduisent en poussière.

A cause de la trop faible quantité de matière, on n'a pas pu préparer l'acide libre; mais on a pu constater son identité avec l'acide quinaldique par les expériences suivantes. Le picrate est en aiguilles jaunes; avec le nitrate d'argent, on obtient des aiguilles brillantes; avec l'acide chromique, une poudre cristalline, et avec l'acide chlorhydrique, des aiguilles blanches.

5 grammes d' α -éthylquinoléine ont été chauffés au bain-marie pendant six heures avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique. La solution est précipitée par l'hydrogène sulfuré, saturée par la potasse et agitée avec de l'éther. L'évaporation de l'éther donne une base qui bout entre 259 et 263°. C'est la *tétrahydro- α -éthylquinoléine*.

Cette base ne diffère pas de l' α -éthylquinoléine par son aspect ni sa couleur, mais par ses sels.

Son *chlorhydrate* cristallise en aiguilles blanches, assez solu-

bles dans l'eau et l'alcool, mais qui ne sont nullement déliquescentes. Le *chloroplatinate* forme un volumineux précipité brun rouge, amorphe. L'acide chromique donne un précipité semblable. Quant au *chloromercurate* et au *chlorozincate*, ce sont des huiles qui ne cristallisent pas.

Le nitrite de potassium donne une coloration pourpre, et il se sépare une combinaison nitrosée sous la forme de gouttes brun rouge, qui cristallisent lentement.

Le chlorure ferrique donne, dans une solution chlorhydrique de la base, une coloration rouge de sang.

γ-éthylquinoléine. — La portion qui bout entre 270 et 275° consiste principalement en *γ-éthylquinoléine*, mais elle est souillée d'un peu de diéthylquinoléine. Cette nouvelle base ressemble, par ses propriétés physiques, à son isomère *α*, et ses sels ne diffèrent de ceux de l'*α-éthylquinoléine* que par leur point de fusion, qui est plus élevé.

Le *chlorhydrate* est en cristaux blancs, très solubles dans l'eau et déliquescents. Le *nitrate* est presque aussi soluble dans l'eau; sa solution alcoolique abandonne des aiguilles qui se colorent en brun à l'air, mais sans tomber en déliquescence, et qui fondent à 115°,5.

Le *chloromercurate* cristallise en aiguilles blanches, fondant à 154°.

Le *chloroplatinate* se précipite quand on ajoute du chlorure de platine à la solution du chlorhydrate; au bout de quelques jours, il se transforme en une masse de cristaux grenus. Dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il se transforme, par refroidissement, en belles lames cristallines brunes, qui, à 100°, ne perdent pas leur éclat et ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Ce sel fond à 204°.

Le *picrate* cristallise en longues aiguilles jaunes et fond sans décomposition à 178-180°.

Le *chloraure* dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant cristallise par refroidissement en fines aiguilles.

L'*iodométhylate* prend naissance quand on chauffe à 100° les poids correspondants des deux composants. Ses cristaux fondent à 149°.

Le *chromate* est une huile lourde qui ne cristallise pas.

On procède à son oxydation comme pour l'isomère *α*. L'acide obtenu est transformé en sel d'argent qu'on lave et qu'on décompose ensuite par l'hydrogène sulfuré. Par l'évaporation de la solution, on obtient des cristaux brillants qui, séchés, perdent leur

éclat et fondent à 249-250°. Le sel de cuivre cristallise en tables violettes caractéristiques de l'acide cinchoninique. On a ainsi la certitude d'avoir eu affaire à la γ -éthylquinoléine.

La réduction se fait comme celle de l'isomère α . On obtient une base qui bout entre 271 et 275°. On ne peut obtenir son chlorhydrate cristallisé; le chlorure de platine donne dans la solution un précipité amorphe. L'addition de nitrite de potassium donne un dérivé nitrosé sous la forme d'une huile brune, et le perchlorure de fer donne une coloration rouge de sang.

Acide γ -éthylquinoléinesulfonique. — On chauffe la γ -éthylquinoléine avec 10 fois son poids d'acide sulfurique fumant, d'abord au bain-marie, puis au bain d'huile à 200°, et enfin, si cela est nécessaire, au bain de sable à 260° pendant dix heures. La réaction est terminée quand une goutte du mélange ne trouble pas la lessive de potasse. On verse alors le mélange dans l'eau et on sature par le carbonate de baryum; on filtre pour se débarrasser du sulfate de baryum, et la liqueur filtrée est précipitée par l'acide sulfurique. On filtre bouillant, et par refroidissement l'acide sulfoné se dépose sous la forme d'une neige blanche. Cet acide n'était pas encore fondu à 315°. Il est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau chaude.

Les sels de *baryum*, de *calcium* et d'*argent* sont formés de fins cristaux blancs.

Diéthylquinoléine. — Enfin, on obtient dans les portions distillant au-dessus de 280° une base qui est la diéthylquinoléine. On a préparé et purifié par plusieurs cristallisations son chloromercurate, qui fond à 116°.

L'action de la chaleur sur l'iodéthylate de quinoléine avait donné naissance à un carbure d'hydrogène dont on s'était débarrassé; la quantité du carbure augmente avec la température. On a reconnu que c'était un mélange de naphthaline et d'un autre carbure bouillant plus haut, qu'on n'a pas cherché à déterminer. Il semble donc qu'à une température élevée la quinoléine se transforme en naphthaline.

M. H.

Action de l'alloxane sur le pyrrol; G. CIAMICIAN et P. SILBER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1708). — Le pyrrol et l'alloxane se combinent en quantités équimoléculaires pour former un composé bien défini, que les auteurs nomment *pyrrolalloxane* et qu'on prépare de la manière suivante: On dissout l'alloxane dans l'eau chaude, on ajoute quelques gouttes d'une dissolu-

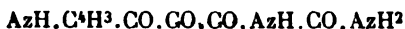
tion étendue de carbonate de soude et enfin le pyrrol. Le liquide fournit par le refroidissement des lamelles incolores, qui ont pour formule $C^8H^7Az^3O^4$. La présence d'une quantité minime d'acide détermine la formation d'une matière colorante, qui est retenue avec ténacité par le composé en question. Ce dernier est insoluble dans l'éther, la benzine et l'éther de pétrole; il est infusible et se décompose entièrement lorsqu'on le chauffe. Il est peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool étendu. Soumis à une ébullition prolongée avec l'eau, il se décompose et fournit un produit amorphe, d'un noir violet. Les acides étendus activent cette décomposition. La pyrrolalloxane fournit un *dérivé argentique* $C^8H^5Az^3O^4Ag^2$, corps blanc, insoluble, s'altérant facilement à l'air et déflagrant lorsqu'on le chauffe.

Méthylpyrrolalloxane $C^8H^6Az^3O^4.CH^3$. — Le méthylpyrrol se combine à l'alloxane dans les mêmes circonstances que le pyrrol. Le produit obtenu jouit de propriétés absolument semblables à celles du corps précédent.

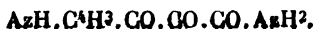
Action de la potasse caustique sur la pyrrolalloxane. — A 50 centimètres cubes d'une dissolution de potasse à 50 0/0, on ajoute 10 grammes de pyrrolalloxane. Le liquide s'échauffe et se colore en jaune en dégageant de l'ammoniaque; on ajoute 200-300 centimètres cubes d'eau, de l'acide acétique jusqu'à réaction acide et on refroidit le liquide; il se dégage de l'acide carbonique, et il se sépare des lamelles rouges, qu'on lave à l'eau et qu'on dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique. Le liquide filtré est épuisé par l'éther pour enlever la matière qui reste en dissolution. 20 grammes de pyrrolalloxane fournissent ainsi en total 12 grammes de produit brut. Ce dernier est dissous dans l'éther acétique anhydre, et décoloré par le noir animal à chaud; on filtre et on précipite par l'éther de pétrole; on filtre à la trompe et on purifie par cristallisation dans l'éther acétique chaud. Par le refroidissement, il se dépose des lamelles blanches, qui ont pour formule $C^7H^6Az^3O^3$. Ce corps est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther acétique, moins soluble dans l'éther et presque insoluble dans la benzine et dans l'éther de pétrole. Il est doué de propriétés acides; ses solutions dans les alcalis et dans les carbonates alcalins précipitent par les acides. Il fournit un *dérivé argentique* $C^7H^5Az^3O^3Ag$, qui, traité par l'iodure de méthyle, se transforme en *dérivé méthylé* $C^7H^5Az^3O^3.CH^3$ qui ne jouit plus de propriétés acides, et résiste à l'action de l'eau bouillante, ce que ne fait pas la substance primitive.

Les auteurs, en admettant pour l'acide *mésoxylique*, encore

connu, la formule $\text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}^2\text{H}$, envisagent la pyrrolalloxane comme une *pyrrylmésoxylurée*

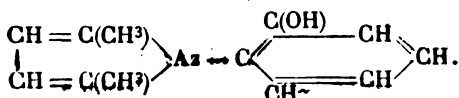


et le corps dérivant de celle-ci par perte de CO^2 et de AzH^3 action de la potasse), comme une *pyrrylmésoxylamide*



G. DE B.

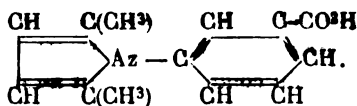
Sur l'o.-diméthylpyrrylphénol et sur l'acide m.-diméthylpyrrylbenzoïque; C. PAAL et C.-W.-Th. SCHNEIDER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 558). — *O.-diméthylpyrrylphénol*



On mélange des solutions alcooliques d'acétonylacétone et d'o.-amidophénol, et on précipite par l'eau; on purifie par dissolution dans la soude et précipitation par l'acide carbonique. On obtient ainsi des lamelles blanches et brillantes, fusibles à 95° , peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique, l'éther de pétrole bouillant.

Le dérivé sodique $\text{C}^6\text{H}^3\text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{ONa}$ est cristallin.

Acide m.-diméthylpyrrylbenzoïque



On mélange des solutions alcooliques concentrées d'acétonylacétone et d'acide m.-amidobenzoïque; puis on verse dans l'acide acétique dilué et on fait recristalliser le précipité dans l'alcool. Cristaux fusibles à $134-135^\circ$, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'éther de pétrole. Chauffé avec de l'acide acétique, de la phénanthrènequinone et de l'acide sulfurique, ce corps donne une coloration rouge brunâtre.

Les sels alcalins sont très solubles; ceux de baryum et de calcium sont des précipités floconneux; les sels de cuivre et de nickel sont des précipités amorphes verts; le sel de cobalt est rose; le sel ferrique est rougeâtre.

AD. F.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Réactions colorées des acides titanique, niobique, tantalique et stannique; L. LÉVY (C. R., 1886, t. 103, p. 1074). — Un grand nombre de substances organiques à fonction phénolique ont été essayées et donnent des colorations diverses formant un tableau que nous ne pouvons reproduire.

En résumé, on opère ainsi : dans un verre de montre on met une trace de réactif et 8 gouttes d'acide sulfurique, et on ajoute quelques grains de l'acide en poudre. Il faut que l'acide ne contienne pas d'acide azotique.

Morphine. — Coloration cramoisie : acide titanique.

Codéine. — Coloration mauve : acide niobique.

Résorcine. — Coloration violet améthyste : acide tantalique. (S'il y a beaucoup des deux acides précédents, la coloration est verte.)

α -naphtol et eau. — Coloration violet améthyste : acide stannique.

Ces réactions peuvent réciproquement servir à reconnaître les matières organiques. L'acide titanique décèle la morphine dans la codéine, etc.

P. A.

Réactions colorées des acides arsénique, vanadique, molybdique et arsénieux, et des oxydes d'antimoine et de bismuth; L. LÉVY (C. R., 1886, t. 103, p. 1195). — En opérant comme il est dit au mémoire précédent, on obtient les réactions suivantes :

L'acide *arsénique*, mélangé avec les acides phosphorique et vanadique, donne avec la pyrocatechine une coloration gris verdâtre, puis violet améthyste.

Réciproquement cette teinte fait distinguer la pyrocatechine de la résorcine, qui avec le même acide donne une teinte sépia et de l'hydroquinone qui devient jaunâtre.

L'acide *vanadique*, en mélange avec les acides molybdique et phosphorique, donne, avec la résorcine, une teinte vert noir passant au violet par addition d'eau.

Les acides phosphorique, borique, phosphoreux et tungstique n'ont pas d'action.

Avec l'acide *molybdique*, la morphine devient rose, la résorcine sépia, la codéine et les naphthols verts.

L'acide arsénieux prend une teinte chair par la pyrocatéchine et lilas par la codéïne.

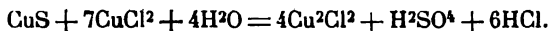
L'oxyde d'antimoine jaunit le β -naphtol.

L'oxyde de bismuth colore le phénol et le thymol en rose après l'action de l'eau.

A. P.

Sur la méthode de Fr. Weil pour le dosage volumétrique de l'acide sulfhydrique dans les sulfures décomposables par les acides chlorhydrique ou sulfurique; C. FRIEDHEIM (*D. ch. G.*, t. 30, p. 59.) — La méthode de M. Fr. Weil (*C. R.*, t. 103, p. 1487), consiste à recevoir l'acide sulfhydrique dégagé d'un sulfure, dans une solution titrée de cuivre (ammoniacale ou alcalinotartrique), à filtrer pour retenir le précipité de sulfure, et à doser le cuivre restant dans la liqueur filtrée, après acidulation par une solution titrée de chlorure stanneux.

Cette méthode, d'après l'auteur, présente des causes d'erreur; d'abord, ainsi que l'avait fait voir Pelouze (*Ann. Chem. et Phys.*, 1846, p. 393), le sulfure, en se formant, entraîne de l'oxyde et donne un oxychlorure $5\text{CuS} \cdot \text{CuO}$; puis, d'après M. Raschig (*Ann. Chem. de Pharm.*, t. 228, p. 1), lorsqu'on reprend par l'acide chlorhydrique chaud, il peut y avoir réduction du sulfure cuivrique à l'état de chlorure cuivreux, lequel entre en dissolution :



La première de ces deux causes d'erreurs augmente la teneur apparente en H_2S , la seconde la diminue, mais la compensation n'est pas nécessairement exacte; de plus, la méthode est peu commode et ne vaut pas les procédés fondés sur l'emploi d'une liqueur titrée d'iode.

Pour contrôler la méthode de M. Weil, l'auteur a opéré sur de la stibine pure du Japon dans laquelle un dosage par l'iode lui a donné 28,49 0/0 de soufre (calculé 28,58 pour Sb^3S^3). En opérant suivant le procédé Weil et dosant électrolytiquement le cuivre dans la liqueur ammoniacale après action de l'acide sulfhydrique, il a trouvé des richesses en soufre variant de 19,45 à 27,45 0/0 : les résultats les plus exacts ont été fournis par les plus fortes prises d'essai (0^{gr},350 environ). L'auteur a déterminé aussi dans trois analyses la proportion d'acide sulfurique formée; celle-ci est variable. En ajoutant le soufre de cet acide sulfurique (1,43 à 4,43 0/0) à celui du précipité de sulfure cuivrique, on trouve néanmoins un déficit (26,81 à 28,03).

L'auteur ajoute que le sulfure cuivrique est attaqué à chaud par les solutions cuivriques ammoniacales et à froid par l'ammoniaque concentrée.

La méthode de M. Weil fournit donc des résultats peu satisfaisants.

L. B.

Séparation de l'urane d'avec les terres alcalines et les alcalis; son dosage; G. ALIBEGOFF (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 222, p. 143-158). — On trouve dans la plupart des auteurs classiques que l'uranium peut être séparé des terres alcalines et des alcalis au moyen du sulfure d'ammonium. En réalité, ce procédé ne s'applique pas à la séparation du calcium et de l'uranium.

Foullon a proposé, pour le cas particulier où l'on n'a qu'un mélange d'uranium et de calcium, une méthode qui consiste à traiter la solution chlorhydrique des deux métaux par du carbonate d'ammonium jusqu'à redissolution de l'urate, puis par un excès d'oxalate d'ammonium. Ce procédé vaut mieux que la méthode au sulfure d'ammonium, mais il est loin de conduire à une séparation quantitative.

La méthode suivante permet, au contraire, de séparer complètement l'uranium d'avec les alcalis, les terres alcalines et la magnésie.

Dans la solution renfermant un sel oxygéné d'urane, on verse quelques gouttes d'une solution de sel ammoniac, puis on porte à l'ébullition. On ajoute alors peu à peu de l'oxyde de mercure précipité, en agitant la masse, et en maintenant le tout à l'ébullition. On laisse refroidir, on décante le liquide incolore, et on lave le précipité avec une solution froide de chlorure d'ammonium. Le précipité, formé d'un mélange d'hydrate d'uranyle et d'uranate basique de mercure, est converti par calcination en oxyde intermédiaire (olive) d'uranium, et pesé à cet état.

Ce procédé donne d'excellents résultats pour la séparation de l'uranium d'avec les alcalis, le calcium et le strontium; il réussit moins bien pour la séparation du baryum. Dans le cas où le liquide renferme de la magnésie, il faut avoir soin d'augmenter la quantité du sel ammoniac primitivement ajouté à la liqueur, pour maintenir la magnésie en dissolution.

AD. F.

Sur le dosage de l'eau dans le dihydrate de strontium; C. MEYER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3222). — Réponse à un travail récent de M. Finkener (*Ibid.*, p. 2958; *Bull. Soc. chim.*,

t. 47, p. 181). — Ce chimiste a annoncé que l'hydrate de strontium $\text{Sr}(\text{OH})^2 + \text{H}_2\text{O}$, chauffé dans un courant d'acide carbonique sec, laisse un carbonate basique hydraté, à réaction neutre, et non le carbonate normal SrCO_3 . L'auteur répond que dans ses expériences il a toujours constaté le déplacement total de l'eau par l'acide carbonique, de sorte que le procédé est exact au point de vue analytique. Le produit chauffé au rouge n'abandonnait pas trace d'eau. L'insuccès de M. Finkener s'explique par ce fait que l'acide carbonique a pénétré incomplètement la masse d'hydrate à décomposer, des fragments de celui-ci ont été protégés par des croûtes du carbonate formé : la masse semble alors être neutre aux réactifs, tandis que si on la chauffe plus fort les croûtes se brisent et on trouve une réaction alcaline. Il est plus simple d'admettre cette explication que la formation d'un produit basique défini. D'ailleurs, on arrive aisément à une carbonatation totale, toutes les fois qu'on divise bien la masse et qu'on secoue le tube de temps en temps pendant l'opération.

L. B.

Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote des matières organiques, par une seule et même combustion; P. JANNASCH et V. MEYER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 222, p. 375). — Le principe de cette méthode consiste à opérer la combustion dans un tube ouvert aux deux bouts, renfermant une colonne d'oxyde de cuivre et une spirale de cuivre métallique, dans un courant d'oxygène pur (développé par la calcination d'un mélange de dichromate et de permanganate de potassium), et à recueillir les gaz, après leur passage dans les tubes à eau et à potasse, dans un ballon récepteur préalablement rempli d'une solution de chlorure chromeux.

Pour obtenir une réduction facile des composés oxygénés de l'azote, il suffit d'opérer dans un courant extrêmement lent d'oxygène, de telle sorte que l'oxydation d'une partie du cuivre métallique qui termine le tube à combustion, produise dans ce tube un vide plus ou moins complet. La diminution de pression ainsi déterminée permet une réduction complète des acides de l'azote, même avec une colonne de cuivre assez courte.

Le chlorure chromeux est préparé par dissolution de l'acétate chromeux dans l'acide chlorhydrique : la solution doit contenir quelques fragments d'acétate non dissous (sans quoi elle dégagerait spontanément de l'hydrogène) et avoir été soumise à l'ébullition au moment même de l'analyse.

Cette méthode fournit d'excellents résultats.

AD. F.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Sur le phosphate tétracalcique et sur les scories des convertisseurs basiques; Ed. JENSCH (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3093).—L'auteur a cherché à vérifier cette hypothèse émise par M. Hilgenstock, que, dans les scories de déphosphoration des fontes, l'acide phosphorique n'est pas à l'état de phosphate tribasique, mais d'un phosphate tétrabasique $4\text{CaO}, \text{P}^2\text{O}^5$. Pour cela, il a chauffé à une très haute température 1 molécule de chaux avec 1 molécule de phosphate tricalcique, soit pur, soit impur (phosphorite de Podolie); il n'a pas réussi à obtenir des produits fondus, mais seulement des masses frittées. Or, les phosphates employés, traités par l'acétate ou le citrate d'ammonium, avant la calcination, n'abandonnaient à ces sels que des traces d'acide phosphorique, tandis qu'après calcination avec la chaux ils leur ont cédé respectivement 1,27 et 3,84 0/0 de cet acide; il y a donc eu formation d'une combinaison particulière. On ne saurait d'ailleurs attribuer cette augmentation de la teneur en acide phosphorique soluble à la formation de CaHPO^4 , puisqu'il n'y a pas eu hydratation. La masse exposée à l'air libre s'hydrate et se carbonate d'ailleurs à la longue, et, par cela même, s'enrichit en acide soluble dans le citrate d'ammonium.

Si l'on jette un coup d'œil sur les analyses de scories Thomas, on peut d'autre part les interpréter d'une manière très satisfaisante, en admettant qu'elles sont formées de phosphate tétracalcique $4\text{CaO}, \text{P}^2\text{O}^5$, de ferrite (et de manganite) de calcium normaux $\text{Ca}^3\text{R}^2\text{O}^6$, d'orthosilicate de calcium Ca^2SiO^4 et de sulfure CaS (en négligeant le fer métallique ou oxydulé et l'alumine).

Dans la seconde partie de sa note, l'auteur étudie la question de savoir si les scories Thomas renferment du phosphore à l'état de phosphure de fer, et si celui-ci, lors de l'emploi de la scorie comme engrais, peut s'oxyder spontanément dans le sol et devenir assimilable. Il donne la teneur en acide phosphorique correspondant au phosphore total pour un certain nombre d'échantillons (fusion de la matière avec $\text{KCl} + \text{KNaCO}^3$, ou attaque par l'acide nitrique ou l'eau régale), et en même temps la teneur en acide phosphorique trouvée lors de l'attaque par l'acide chlorhydrique des mêmes scories. La différence est l'acide phosphorique provenant du phosphure; les nombres varient de 0,11 et 3,79 0/0, quantités beaucoup

plus faibles que celles qu'on avait annoncées. L'auteur a pris les scories les plus riches en phosphore, les a attaquées par l'acide chlorhydrique, et a dosé l'acide phosphorique provenant du phosphore contenu dans le résidu. Il a incorporé ce dernier avec la terre de pots à fleur où l'on a semé de l'avoine ; les cultures ont été arrosées avec du nitrate de sodium. Celles-ci prospérèrent, et, au bout de quelques mois, on trouva que presque tout le phosphore était passé au maximum d'oxydation, sous l'influence des agents chimiques du sol, des racines et du nitrate de sodium. L. B.

Influence du silicium sur l'état du carbone dans les fontes ; F. GAUTIER (*C. R.*, 1886, t. 103, p. 1137). —

En fonderie, on ne peut utiliser que la fonte grise renfermant, outre le carbone dissous, du carbone graphitoïde. Mais les fusions successives transforment cette fonte grise en fonte blanche, impropre au moulage. MM. Stead et Ch. Wood avaient essayé de transformer la fonte blanche en la fondant avec des fontes très siliceuses. La fonte grise obtenue était de bonne qualité.

Ces essais ont été répétés industriellement en France en employant du ferrosilicium à 10 0/0 de silicium. Les proportions de cet alliage et de la fonte blanche étaient calculées de façon à avoir en définitive une teneur de 2 0/0 en silicium. La fonte obtenue fut excellente et cette méthode est entrée dans la pratique.

On peut supposer que le silicium, en diminuant la solubilité du carbone dans la fonte, le précipite à l'état de graphite. Réciproquement la soustraction du silicium blanchit la fonte ; ainsi dans le Bessemer, si on arrête le vent quand la moitié du silicium a été éliminée, et on sait qu'alors le carbone n'a pas encore brûlé, la fonte obtenue est blanche, alors qu'on avait chargé l'appareil de fonte grise.

La présence du manganèse diminue l'influence isolante du silicium. Aussi, pour appliquer cette méthode, les fontes françaises sont préférables aux fontes d'Écosse, fortement manganésifères.

P. A.

Les hydrocarbures aromatiques du pétrole du Caucase ; W. MARKOWNIKOFF (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 234, p. 89-116). — Le pétrole provenant des environs de Bakou a été soumis à de nombreuses distillations fractionnées, d'abord de 20° en 20°, puis de 10° en 10°, enfin de 5° en 5°. Chaque fraction a ensuite été traitée par l'acide sulfurique, de façon à transformer les hydrocarbures aromatiques en acides sulfonés ; les acides ainsi

obtenus ont été purifiés et séparés à l'état de sels de calcium ou de sodium, puis décomposés.

On a reconnu dans le pétrole la présence des hydrocarbures suivants : benzine, toluène, isoxylène, pseudocumène, mésitylène, durol, isodurool, diéthyltoluène. On a enfin pu isoler certains carbures répondant aux formules $C^{10}H^{14}$, $C^{11}H^{14}$, $C^{11}H^{12}$, $C^{12}H^{14}$ et $C^{13}H^{14}$, qui n'ont pu être identifiées.

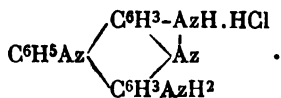
AD. P.

Sur la safranine et le bleu méthylène; M. ANDRESEN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2212). — L'auteur a étudié d'une manière approfondie aux points de vue scientifique et industriel les rapports existant entre le bleu méthylène et la safranine.

On sait que le vert de Bindschedler $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{Az} \\ \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{Az}(\text{CH}^3)^2\text{Cl} \end{array}$, oxydé

en présence d'hydrogène sulfuré, fournit du bleu méthylène. Le même corps, oxydé en présence d'une mono-amine aromatique primaire, fournit de la tétraméthylsafranine. Les analogies entre le bleu méthylène et la safranine se poursuivent dans leurs propriétés principales; ils se dissolvent en vert dans l'acide sulfurique concentré; l'addition d'eau régénère la couleur primitive; ils résistent aux alcalis; ils teignent la laine en nuances très peu stables; ils sont en revanche d'une grande stabilité appliqués sur les fibres végétales. Il est difficile de les transformer en dérivés sulfonés. Leurs leucodérivés sont très facilement oxydables à l'air; ils diffèrent des matières colorantes par 2H en plus.

Les faits suivants parlent en faveur de la formule proposée par l'auteur pour la safranine



En oxydant d'une manière appropriée un mélange équimoléculaire de p.phénylènediamine, d'ortho- et de para-toluidine, on obtient presque le rendement théorique en safranine. On ajoute la p.-toluidine après avoir oxydé le mélange de la diamine et de l'ortho-toluidine. Les deux mono-amines peuvent être remplacées par l'aniline; le rendement est alors plus faible.

Il est nécessaire d'avoir, pour la formation nette de safranines, un mélange d'une diamine et de deux mono-amines. L'on soumet à une oxydation ultérieure les produits d'oxydation bleus formés aux

dépens d'une molécule de diamine et d'une molécule de mono-amine, on n'obtient que de très petites quantités de safranine. La mono-amine ajoutée avant l'oxydation finale doit renfermer le groupe AzH^2 , ce qui prouve que c'est l'azote de AzH^2 qui doit être relié au premier produit d'oxydation.

La combinaison de la seconde molécule de mono-amine a lieu avec élimination de $4H$. Comme deuxième amine, on peut employer l'orthotoluidine, la paratoluidine et les xyloïdines. Ceci prouve que la liaison de la seconde mono-amine n'a pas lieu par l'intermédiaire du noyau benzinique. La paradiamine peut renfermer un groupe AzR^2 (R étant un radical alcoolique mono-atomique). De même la première molécule de mono-amine peut être tertiaire. On obtient ainsi de bons rendements en di- ou en tétralkylsafranine.

La tétraméthylsafranine ne peut être diazotée. Les deux diméthylsafranines renferment un groupe AzH^2 ; les dérivés diazoïques qui leur correspondent peuvent être associés aux naphthols ou à leurs acides sulfonés et donner des matières colorantes azoïques d'un bleu verdâtre.

La phénosafranine ne peut réagir qu'avec une molécule d'acide nitreux. Le corps diazoïque obtenu ne s'unit qu'à une molécule de naphthol.

La diéthylsafranine peut fournir un dérivé mono-acétylique; la phénosafranine peut fixer deux acétyles.

G. DE B.

Sur les matières colorantes du groupe de la safranine; R. NIETZKI (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3017). — D'après des recherches antérieures (*Bull.*, t. 40, p. 329), l'auteur était arrivé à admettre comme très probable l'existence dans la safranine de deux groupes amidés et d'un groupe azoté fortement basique, ne se laissant ni diazoter, ni acétyler, et par conséquent tertiaire ou quaternaire; ses travaux rendaient également probables une certaine communauté entre les safranines et les diphenylamines amidées et certains rapports avec la triphénylamine.

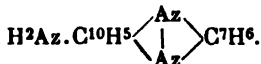
Dans ses recherches actuelles, l'auteur a essayé, pour obtenir la substance même de la safranine, de remplacer les groupes amidés qu'elle renferme par l'hydrogène. Il a choisi pour son étude la phénosafranine $C^{18}H^{14}Az^4$, qui représente un composé unique, ce qui n'est pas le cas de la plupart des safranines du commerce. Le premier groupe amidé peut être facilement éliminé en traitant la matière colorante à chaud par de l'alcool, de l'acide sulfurique et du nitrite de sodium, et le composé obtenu dans cette réaction possède la formule attendue $C^{18}H^{13}Az^3$. C'est une matière

colorante de nuance plus bleuâtre que la safranine; elle s'en distingue par le fait que sa solution dans l'acide sulfurique est jaune brun, tandis que celle de la safranine est verte.

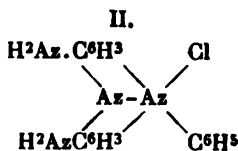
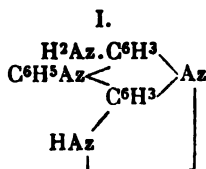
L'élimination du second groupe amidé présente de plus grandes difficultés; le composé $C^{10}H^{13}Az^3$ ne peut être diazoté qu'en solution très acide, ce qui rend toute la réaction difficile: en sorte que le produit obtenu n'a pu encore être analysé; l'auteur croit cependant, d'après ses propriétés, qu'il représente bien la substance mère de la safranine.

Jusqu'au commencement de l'année dernière, la constitution de la safranine était encore très obscure et l'on n'avait guère de notions, en particulier, sur la nature du groupe azoté fortement basique qu'elle renferme; depuis quelques mois par contre, cette question a paru s'éclaircir tout à coup: diverses formules de constitution ont été proposées (Bernthsen, Andresen) et l'auteur suppose qu'elles doivent surtout leur existence aux travaux de O. N. Witt (*D. ch. G.*, t. 19, p. 441), sur les eurhodines.

Witt a prouvé que la matière colorante obtenue par lui en faisant agir l'ortho-amido-azotoluène sur l' α -naphtylamine et possédant les caractères des safranines est une amidonaphtylène-toluylnazine de la formule:



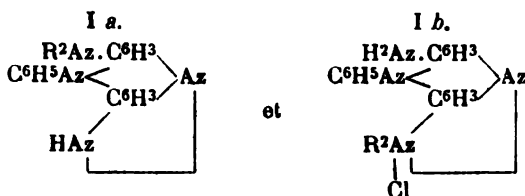
L'auteur n'est pas opposé à se servir de la formule de l'eurhodine pour les safranines, mais il estime que les faits connus jusqu'à présent ne permettent pas encore de donner une formule de constitution définitive. Andresen (*Bull.*, t. 47, p. 466), a proposé pour la safranine la plus simple la formule I et Bernthsen, dans un mémoire sur la constitution des safranines, (publié à Heidelberg), les formules I et II:



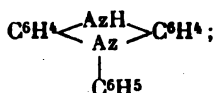
La présence du groupe chlorophénylammonium dans la formule II est étonnante et contraire à toutes les analogies; en outre, d'après cette formule on ne pourrait admettre l'existence de deux dérivés isomères bisubstitués. Cependant l'auteur a obtenu deux diéthylsafranines et deux diméthylsafranines et Schweitzer deux

mono-éthylsafranines (*Bull.*, t. 47, p. 221), qui ne sont point identiques. Ces expériences demanderaient à être contrôlées.

D'après la formule I on peut admettre l'existence de deux diéthylsafranines qui seraient :



Mais, d'après nos connaissances actuelles, un composé de la formule I b pourrait donner un dérivé diazoïque, tandis qu'un composé de la formule I a ne pourrait en donner; cependant en réalité les deux diéthylsafranines donnent facilement des dérivés diazoïques. D'après toutes ces considérations, l'auteur estime que des recherches sont encore nécessaires sur ce sujet. Il se propose de préparer synthétiquement la substance mère de la safranine, probablement :



il s'agira ensuite de constater l'identité ou la non-identité des safranines dialkylées. En outre, il n'est pas prouvé que dans la safranine la seconde mono-amine ne soit liée que par l'azote au reste de la diamidodiphénylamine; il se peut aussi bien, comme l'auteur l'avait précédemment admis, qu'il y ait une condensation du noyau. Il restera donc à déterminer si des mono-amines dont les positions sont occupées (par exemple : la mésidine et la xylidine $\text{CH}_3^{(1)}.\text{AzH}^{(2)}.\text{CH}_3^{(3)}$), sont susceptibles de fournir des safranines par oxydation avec la diamidodiphénylamine. F. R.

Sur la fisétine, matière colorante du bois de fustel; J. SCHMID (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1734). — *Extraction de la fisétine du bois de fustel.* — La fisétine existe dans le bois de fustel à l'état de *tannide* spécial, combinaison d'un glucoside avec un tannin. On épuise par l'eau 10 kilogrammes de bois de fustel râpé; on précipite incomplètement par l'acétate de plomb qui élimine les impuretés; on traite le liquide filtré par l'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb. On concentre au bain-marie, on sature par le sel marin qui précipite du tannin, on filtre et on

épuise par l'éther acétique; en abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée sur un verre de montre de grandes dimensions, il se forme de belles aiguilles un peu souillées de résines, qu'on purifie par un nouveau traitement au sel marin comme ci-dessus.

Le tannide ainsi obtenu, quoique présentant les caractères d'un produit pur, ne possède pas une composition constante; la teneur en carbone de divers échantillons a varié entre 50 et 54 0/0 de carbone, et 3.5 à 4,4 d'hydrogène. Il cristallise en longues aiguilles jaunâtres, solubles dans l'eau, l'éther et l'alcool; sa solution aqueuse est colorée en brun par l'ammoniaque, et en rouge brun par la potasse. L'acétate de plomb donne un précipité blanc, le chlorure stanneux un précipité blanc devenant rapidement jaune; ces deux précipités se dissolvent dans l'acide acétique. L'acide acétique scinde ce produit en glucoside, qui se sépare en flocons blancs cristallins et en acide tannique.

L'auteur nomme le glucoside *fustine*; on filtre à la trompe, on lave à l'eau froide et on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de fines aiguilles blanches, douées d'éclat argentin, fusibles à 218-219° en se décomposant. Ce corps est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et dans les alcalis étendus, peu soluble dans l'éther. L'acétate de plomb le précipite en jaune, et l'acétate de cuivre en jaune brun. Le chlorure ferrique colore ses solutions en vert. L'acide sulfurique étendu scinde lentement à 100° la fustine en fisétine et en un sucre qui paraît être constitué par de l'isodulcite.

Préparation de la fisétine $C^{23}H^{10}O^3(OH)^6$ avec la cotinine. — La cotinine est un extrait de bois de fustel fabriqué par la maison Nowak et Benda, de Prague, de la manière suivante : On épuise le bois par une dissolution très étendue de carbonate de soude, on évapore à une densité de 1,0411. Par le refroidissement, le liquide se trouble; on filtre, on dessèche le précipité qui constitue alors la cotinine du commerce. C'est une poudre d'un brun verdâtre. Pour isoler la fisétine, on épuise la cotinine par l'alcool bouillant, additionné d'acide acétique; on filtre, on distille une partie de l'alcool et on ajoute avec précaution une dissolution alcoolique d'acétate de plomb, de manière à éliminer d'abord les impuretés; lorsqu'une prise d'essai précipite avec une belle couleur orangée par l'acétate de plomb, on filtre, on élimine le plomb par l'hydrogène sulfuré, on concentre et on ajoute 2 volumes d'eau bouillante; il se sépare encore à chaud des flocons jaunes qu'on filtre et qu'on lave à plusieurs reprises à l'eau bouillante. On purifie la matière colorante par des traitements répétés à l'alcool et addition d'eau bouillante à

la solution alcoolique. Finalement on fait cristalliser la matière dans de l'alcool à 70 0/0 bouillant.

La fisétine cristallise dans l'alcool étendu en fines aiguilles d'un jaune citron, renfermant 6 molécules d'eau de cristallisation ; elle est presque insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, l'acétone et l'éther acétique, peu soluble dans l'éther, la benzine, l'éther de pétrole et le chloroforme. L'eau de cristallisation se dégage à 110° ; les cristaux brunissent à 270° et ne fondent pas à 360°.

La fisétine, chauffée avec précaution, se sublime en fines aiguilles microscopiques et se décompose en partie. La dissolution alcoolique de fisétine donne, avec l'acétate de plomb et le chlorure stanneux, un précipité orangé, avec l'acétate de cuivre un précipité brun. Le chlorure ferrique la colore en vert noirâtre.

L'acide nitrique fumant oxyde la fisétine en la transformant en acides picrique et oxalique. L'acide sulfurique fumant à 10 0/0 SO_3 transforme la fisétine en un acide sulfoné peu soluble.

La solution alcoolique de fisétine, additionnée de potasse caustique, se colore en rouge brun foncé, et prend une fluorescence d'un vert foncé ; au bout de quelque temps, le liquide devient plus clair, la fluorescence disparaît, et il se sépare un précipité jaune, soluble dans un excès d'alcali. D'après les chiffres fournis à l'analyse, la fisétine diffère de la quercétine avec laquelle elle présente au point de vue chimique de nombreuses analogies.

Hexacétylfisétine $\text{C}^{23}\text{H}^{10}\text{O}^9(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^6$. — On chauffe pendant deux heures, au réfrigérant à reflux, 1 partie de fisétine avec 5 parties d'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium fondu. On verse le mélange encore liquide dans trois fois son volume d'eau bouillante. On laisse refroidir, on filtre, on lave le précipité à l'eau bouillante, et on achève la purification par des cristallisations répétées dans l'alcool. On obtient en définitive de petites aiguilles blanches, fusibles à 200-201°, peu solubles dans l'alcool bouillant, plus solubles dans la benzine et dans l'éther acétique, solubles dans le chloroforme. L'auteur s'est assuré par saponification du produit au moyen d'acide sulfurique ($d = 1,55$), et le dosage de la fisétine régénérée d'un côté, de l'acide acétique formé de l'autre, de la présence dans l'acétylfisétine de six groupes acétyle.

Hexabenzoylfisétine $\text{C}^{23}\text{H}^{10}\text{O}^9(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO})^6$. — On chauffe pendant six heures, au bain d'huile, 1 partie de fisétine avec 7 parties d'anhydride benzoïque ; on élimine les impuretés par des lavages à l'eau bouillante, et on purifie le résidu par cristallisation dans un

mélange de chloroforme et d'alcool. On obtient ainsi de fines aiguilles enchevêtrées, fusibles à 184-185°.

Éthylfisétine $C^{23}H^{10}O^9(C^2H^5)^6$. — On chauffe pendant quatre heures, au réfrigérant à reflux, une dissolution alcoolique de fisétine avec de la potasse caustique et un excès d'iodure d'éthyle; on distille l'alcool, on traite le résidu par l'eau pour éliminer l'iodure de potassium formé dans la réaction, et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool après traitement par le noir animal. L'éthylfisétine cristallise en longues aiguilles jaunes, groupées, fusibles à 106-107°, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Méthylfisétine $C^{23}H^{10}O^9(CH^3)^6$. — Préparé d'une manière analogue au corps précédent; il cristallise en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 152-153°.

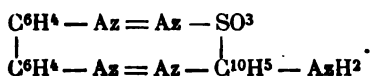
Fisétine sodique $C^{23}H^{14}O^9Na^2$. — En faisant bouillir de la fisétine avec une dissolution saturée à froid de carbonate de soude, il se forme un sel sodique qui cristallise par le refroidissement de la liqueur. Ce sel est peu stable, il se colore en vert foncé par la dessiccation. La potasse donne un sel dipotassique plus soluble que le sel sodique et plus altérable, qui cristallise en aiguilles jaunes.

Action de la potasse fondante sur la fisétine. — On chauffe dans une capsule en argent, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne précipite plus en flocons par addition d'acide, un mélange de 3 parties de fisétine et 3 parties de potasse caustique additionné d'une certaine quantité d'eau. On traite par l'eau, on acidifie par l'acide chlorhydrique, et on épuise par l'éther additionné du demi-quart de son volume d'alcool. Par une purification au moyen de l'acétate de plomb, on obtient une substance fusible à 205-206°, et présentant tous les caractères de la phloroglucine. Le précipité plombique renferme principalement de l'acide protocatéchique.

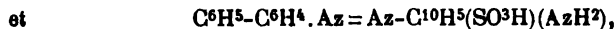
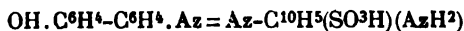
Réduction de la fisétine par l'amalgame de sodium. — La fisétine, traitée en solution alcaline par l'amalgame de sodium, fournit les mêmes produits que par l'action de la potasse fondante, c'est-à-dire de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique. Si, au contraire, on fait agir l'amalgame sur une dissolution alcoolique acidifiée par de l'acide sulfurique, il se forme un liquide pourpré; par distillation de l'alcool, on obtient des flocons bruns, qu'on filtre et qu'on lave à l'eau. Le produit de réduction est soluble en rouge dans l'alcool, est précipité en vert par l'acétate de plomb, et est coloré en vert par la potasse caustique. Ce corps, qui n'a pu être obtenu à l'état cristallisé, s'oxyde facilement à l'air, en régénérant la fisétine.

G. DE B.

Sur un nouveau mode de synthèse de matières colorantes azoïques mixtes au moyen de diamines aromatiques; M. LANGE (D. ch. G., t. 19, p. 1697). — En faisant agir 1 molécule d'un *dérivé tétrazoïque* sur 1 molécule d'un acide amido-sulfoné ou carboxylé aromatique, il se forme une sorte d'anhydride, qui n'est pas une matière colorante. Si, par exemple, on ajoute à une dissolution de 1 molécule de tétrazo-diphényle (dérivant de 1 molécule de benzidine et 2 molécules d'acide nitreux) une dissolution de 1 molécule de naphthionate de soude, en solution alcaline, il se forme une substance insoluble ayant pour formule

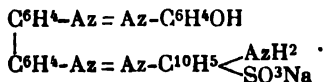


Ce corps n'est pas une matière colorante; mais, à l'ébullition avec l'eau, il perd le groupe $\text{Az} = \text{Az}$, qui est remplacé par l'oxydryle; l'alcool bouillant donne lieu à la substitution de $\text{Az} = \text{Az}$ par H. Les deux corps obtenus



sont de véritables matières colorantes.

Si on ajoute l'anhydride diazoïque, mentionné plus haut, à une dissolution alcaline d'un phénol, d'une amine ou d'un de leurs dérivés sulfonés, il se forme immédiatement une matière colorante. Si, au lieu d'un alcali libre, on emploie un carbonate alcalin, la formation de matière colorante est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique. Par exemple avec le phénol, on obtient la substance suivante :



On comprend que l'on puisse varier ces réactions à l'infini et préparer ainsi des matières colorantes renfermant deux fois le groupement $\text{Az} = \text{Az}$ uni aux radicaux les plus divers. Un certain nombre de matières colorantes ainsi obtenues, qui teignent le coton sans l'intermédiaire de mordants, présentent une assez grande importance industrielle (1).

G. DE B.

(1) C.-A. MARTIUS, Remarques sur la communication précédente et réclamation de priorité (D. ch. G., t. 19, p. 1755).

Sur le blanchiment de la paille; E.-O.-F. BEEHAK (*Dingler's Journal*, t. 252, p. 380). — On ramollit la paille dans l'eau tiède, on la laisse exposée à l'air pendant six à huit heures; on la traite ensuite par un bain de savon à 1:2° B. à la température de 30-36°. Après rinçage, on plonge la matière dans un bain froid de permanganate de potassium (pour 10 kilogrammes de paille, 115 à 120 de permanganate), on rince et on passe dans une solution étendue de 750 hyposulfite de soude, additionnée de 1 kilogramme d'acide chlorhydrique où la paille séjourne pendant dix à douze heures. Finalement on rince à grande eau et on fait sécher.

G. DE B.

Moyen d'empêcher les fermentations secondaires dans les fermentations alcooliques de l'industrie; U. GAYON et G. DUPETIT (*C. R.*, 1886, t. 103, p. 883). — Dans les fermentations industrielles, on sait que la levure de bière est gênée dans son développement par des organismes étrangers qui, consommant pour eux une partie du sucre, ont en outre le tort de contribuer au mauvais goût de l'alcool par la formation de produits secondaires. Il s'agissait de trouver des antiseptiques qui, sans tuer la levure de bière, fussent capables de s'opposer au développement des germes parasites.

Le sous-nitrate de bismuth a donné des résultats satisfaisants; la proportion d'alcool a été augmentée notablement, et surtout l'acidité diminuée. Les expériences ont été faites en grand dans les conditions de l'industrie, tantôt sur 800, tantôt sur 200 hectolitres de liquides.

Le problème est donc possible. Il reste à trouver une substance moins coûteuse que le sous-nitrate de bismuth.

P. A.

REVUE DES BREVETS

Brevets allemands.

86780. — *Préparation d'une matière colorante verte en nitrant la matière colorante de Liebermann.* — R.-T. PETRI, à Berlin. — 21 octobre 1885. — On dissout 10 grammes de phénol dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et on ajoute 40 grammes de sulfate de nitrosyle (obtenu en dissolvant 5 grammes de nitrate de sodium dans 100 grammes d'acide sulfurique con-

centré), en ayant soin de ne pas dépasser la température de 50°. Le mélange d'un bleu foncé qu'on obtient ainsi est versé, après refroidissement, dans 1500 centimètres cubes d'eau.

Il se précipite une matière colorante d'un rouge brun, que l'on filtre et qu'on débarrasse par filtration à la trompe de la plus grande quantité possible d'acide sulfurique; le précipité est traité ensuite par l'acide nitrique fumant; il se dégage des vapeurs nitreuses et il se forme un liquide d'un rouge brun qu'on verse dans une grande quantité d'eau. Il se précipite des flocons verts, volumineux, qu'on filtre, qu'on lave et qu'on dessèche.

Le produit obtenu est soluble dans l'eau, l'éther et l'alcool, et peut être employé directement en teinture.

36765. — *Traitement des huiles minérales à l'ébullition par l'acide sulfureux, pour les désulfurer et les rendre inodores.* — A. FAULBAUM, à Halle. — 1^{er} décembre 1885. — On chauffe les huiles minérales à 300° et on y fait passer un courant d'acide sulfureux jusqu'à ce que ce réactif apparaisse dans les produits de la distillation. A ce moment on entraîne l'huile purifiée par une distillation au moyen de la vapeur d'eau surchauffée. Les matières colorantes et les produits sulfurés sont détruits par ce traitement.

36818. — *Deuxième certificat d'addition au brevet 27789 du 18 décembre 1883. — Emploi de la thiodiphénylamine, et de ses dérivés méthyliques et éthyliques pour la préparation des matières colorantes.* — Fabrique badoise d'aniline et de soude, à Ludwigs-hafen-sur-le-Rhin. — On abandonne au repos pendant vingt-quatre heures à 20-30° un mélange formé de 1 kilog de tétraméthylidiamidobenzophénone, 1 kilog de thiodiphénylamine, 0^{ks},5 de toluène et 0^{ks},6 d'oxychlorure de phosphore. Le mélange se solidifie; on l'épuise d'abord par l'eau froide, puis par l'eau bouillante jusqu'à ce que la matière colorante qui a pris naissance commence à se dissoudre; on traite le résidu par le toluène et on enlève finalement la matière colorante par un traitement à l'alcool. On distille l'alcool; la matière colorante s'obtient alors sous forme d'une masse à éclat bronzé, qui se dissout difficilement dans l'alcool. Pour obtenir un produit bien soluble, on verse la liqueur alcoolique dans une grande quantité d'eau bouillante, on précipite par une solution de chlorure de sodium, on lave à l'eau froide et on dessèche. Les masses fournies par cette matière colorante sont d'un vert bleuâtre; les dissolutions aqueuses sont précipitées par les acides minéraux.

On obtient un produit analogue en partant de tétraéthylidiamidobenzophénone.

La méthyl et l'éthylthiodiphénylamine fournissent des matières colorantes d'un bleu indigo.

36827. — Préparation d'alcool méthylique exempt d'acétone au moyen d'alcool méthylique brut. — R. PIPER et MM. ROTTEN à Berlin. — 22 janvier 1886. — On traite l'alcool méthylique brut, à chaud, par le chlore. L'acétone se transforme alors en acétone chlorée, bouillant à 119-120°. — Par une distillation fractionnée et un traitement à la chaux, on obtient l'alcool méthylique pur.

36899. — Préparation d'indulines solubles dans l'eau en faisant agir les diamines aromatiques sur des dérivés amido-azoïques et oxydation sur la fibre elle-même des matières colorantes ainsi obtenues. — DAHL et C^{ie}, à Barmen. — 11 mars 1886. — On chauffe pendant plusieurs heures une diamine aromatique avec des dérivés amido-azoïques. Comme diamines aromatiques, on peut employer les ortho-, méta- et para-dianines de la benzine, du toluène, du xylène, les dérivés amido-azoïques, tels que l'amido-azobenzine, la chrysoidine, le brun Bismarck, leurs homologues et leurs dérivés sulfonés. Les représentants les plus importants de ces indulines solubles sont obtenus par l'action des paradiamines sur l'amido-azobenzine et l'amido-azotoluène.

Par un passage des fibres teintes avec ces matières colorantes dans un bain oxydant, la nuance devient plus foncée.

36900. — Préparation de rosanilines bleues, solubles dans l'eau, en faisant agir les diamines aromatiques sur les rosanilines et oxydation sur les fibres textiles des nuances obtenues avec ces matières colorantes. — DAHL et C^{ie}, à Barmen. — 11 mars 1886. — En faisant réagir les diamines dérivées de la benzine, du toluène, du xylène sur la rosaniline, on obtient des matières colorantes bleues, dont les chlorhydrates sont solubles dans l'eau. Puis on chauffe pendant trois à quatre heures à 180° 1 partie de paraphénylènediamine avec 1 partie de rosaniline et une certaine quantité d'acide benzoïque. On peut remplacer la rosaniline par son chlorhydrate additionné d'acétate de soude, de manière à mettre la rosaniline en liberté. Les matières colorantes ainsi obtenues teignent le coton mordancé ou non en bleu; si, après teinture, on passe en bain de chromate à 60°, on obtient des nuances presque noires, très stables.

36964. — *Préparation d'aldéhydes de la série quinoléique.* — Ancienne Maison MEISTER LUCIUS et BRUNING, à Höchst-sur-Mein. — 29 décembre 1885. — On chauffe au bain-marie de la quinaldine avec du chloral en excès avec ou sans chlorure de zinc; on obtient ainsi un produit de condensation, qui a pour formule :



et qui forme des aiguilles incolores, fusibles à 148°. La soude alcoolique le transforme en *acide α -quinoylacrylique*



En oxydant ce corps par le permanganate en présence de benzine, l'aldéhyde formée se dissout dans le liquide et est soustraite à toute action oxydante ultérieure. En distillant la benzine, l'aldéhyde α -quinoléique reste sous la forme d'aiguilles incolores. La lépidine et les quinoléines méthylées dans le noyau pyridique agissent d'une manière analogue. De même le chloral peut être remplacé par le bromal. Les aldéhydes ainsi obtenues réagissent facilement en fournissant avec des composés quinoléiques des corps doués de propriétés antipyrétiques.

37021. — *Préparation de couleurs azoïques jaunes, basiques, au moyen des dérivés diazoïques de la méta-nitraniline et de ses homologues associés à la métaphénylènediamine et ses homologues.* — LÉONHARDT et C^{ie}, à Mühlheim (Hesse). — 5 août 1885. — Les corps brevetés nommés azophosphines s'obtiennent en faisant agir le nitrite de soude sur les métanitramines et en associant le dérivé diazoïque obtenu à la métaphénylènediamine. Exemple : On dissout 13^{kg},8 de métanitriline dans 24 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 200 litres d'eau, et on ajoute 7 kilogrammes de nitrite de soude. On laisse reposer pendant quelque temps et on verse le liquide dans une dissolution renfermant 18 kilogrammes de chlorhydrate de métaphénylènediamine dans 200 litres d'eau. On précipite par le sel la matière colorante formée.

Les azophosphines sont des matières colorantes brunes, solubles dans l'eau. Une grande quantité d'eau décompose les chlorhydrates, car la présence du groupe nitryle affaiblit notablement les propriétés basiques de la molécule.

37064. — *Préparation de solutions colorantes et de couleurs pour l'impression au moyen des couleurs d'aniline basiques par l'emploi d'acétines, d'acétochlorhydrines et de chlorhydrines de la glycérine.* — Fabrique badoise d'aniline et de soude à Lud-

wigshafen-sur-Rhin. — 26 février 1886. — On remplace les dissolvants usuels des couleurs basiques par les chlorhydrines, les acétochlorhydrines ou les acétines de la glycérine. Les résultats les plus favorables s'obtiennent avec un mélange de mono- et de diacétine qu'on obtient en faisant bouillir pendant quarante-huit heures 1 partie de glycérine avec 2 parties d'acide acétique cristallisable et en distillant l'excès d'acide acétique.

37067. — *Préparation de matières colorantes vert bleuâtre, constituées par les acides sulfonés de benzylpseudorosanilines.* — Ancienne usine Fr. BAYER et C^{ie}, à Elberfeld. — 10 décembre 1885. — On chauffe un mélange de métanitrobenzaldéhyde avec des amines tertiaires en présence d'agents de condensations. Les nitroleucobases obtenues sont soumises à la réduction; elles se transforment ainsi en pseudoleucanilines substituées. On chauffe ces dernières pendant quatre à six heures à 115° avec du chlorure de benzyle et une dissolution de soude caustique à 10 0/0, de manière à remplacer la totalité de l'hydrogène des groupes AzH² par des radicaux alcooliques. On enlève les impuretés par un courant de vapeur d'eau. On dessèche les dérivés benzylés obtenus et on les sulfoconjugue à froid par l'acide sulfurique fortement fumant. Le radical benzyle fixe des restes SO³H et fournit des corps d'autant plus solubles, qu'ils sont plus sulfoconjugués. En oxydant par le peroxyde de plomb les acides sulfonés formés, on obtient des matières colorantes qui teignent la laine sur bain acide en nuances vert bleuâtre.

37661. — *Taillage des fibres textiles en noir à nuances brunes ou bleuâtre par formation sur la fibre de matières colorantes obtenues par oxydation simultanée d'une mono-amine et d'une diamine aromatique.* — P. Monner et C^{ie}, à La Plaine, près Genève. — 24 janvier 1886. — On dissout dans l'eau bouillante des quantités équimoléculaires d'aniline et de paraphénylènediamine et on verse une certaine quantité de cette solution dans le bain de teinture chauffé à 60°, qui renferme du chlorate de potasse et du vanadate d'ammonium. Ces réactifs déterminent l'oxydation du mélange avec production d'une matière colorante qui se fixe sur la fibre. On peut remplacer l'aniline et la paraphénylènediamine par leurs homologues.

37727. — *Préparation de composés d'acide tétravalent et d'une hydrazine aromatique.* — Ancienne maison MEISLER LOEWS et BAUMANN, à Hôchst-sur-le-Mein. — 2 février 1886. — On dissout de la

phénylhydrazine dans l'acide acétique étendu et on ajoute la quantité équivalente d'acide lévulique en dissolution aqueuse. Le produit de la réaction se dépose sous la forme d'une huile légèrement jaunâtre, qui se prend au bout de peu de temps en une masse cristalline.

Par cristallisation dans l'alcool, on obtient l'acide phénylhydrazinolévulique $C^6H^5.Az^2H = C \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^2CH^2.CO^2H \end{smallmatrix}$ qui, chauffé à 160-170°, se transforme en anhydride $C^{11}H^{12}Az^2O$, fusible à 108° et distillant sans décomposition. Le produit est utilisé comme antiseptique et antipyrétique.

37728. — *Séparation d'hydrocarbures légers et production d'huiles épaisses ou asphaltiques par distillation sous pression d'huiles à paraffine et de produits analogues.* — Société par actions, anciennement A. RRESECK, à Halle-sur-Saale. — 28 février 1886. — Les huiles de lignites, les résidus des raffineries de pétrole, etc., soumis à une distillation sous pression de 2 à 4 atmosphères, fournissent une grande quantité de benzine et d'huiles légères, en même temps que des huiles à graisser denses. La pression à exercer varie suivant la nature de la matière première. Ainsi, les huiles de lignite donnent les résultats les plus favorables lorsqu'on les distille sous une pression de 3 à 6 atmosphères; les résidus de pétrole demandent une pression de 2 à 4 atmosphères et le goudron de gaz d'huile, 4 à 6 atmosphères. La chaudière distillatoire communique avec le serpentin par l'intermédiaire d'un tube muni d'une soupape, qui établit la communication lorsque la pression nécessaire à la décomposition se trouve atteinte.

37730. — *Préparation de dérivés dialcooliques de chlorures d'acides amidothiobenzoïques et diamidothio-acétones tétra-alcooliques en faisant agir le sulfochlorure de carbone sur des amines aromatiques tertiaires.* — A. KERN, à Bâle. — 18 mars 1886. — On fait agir le sulfochlorure de carbone $CSCl^2$ sur des amines aromatiques tertiaires, en présence d'un dissolvant qui modère la réaction — 1 molécule de sulfochlorure réagit sur 2 molécules de l'amine en donnant un chlorure d'acide. Par l'emploi d'une plus grande quantité d'amine, on obtient le dérivé alcoolique d'une thio-acétone amidée.

Exemple. On fait agir 10 parties de sulfochlorure de carbone en dissolution dans 30 parties de sulfure de carbone sur 50 parties de diméthylaniline. Il se forme de la tétraméthylidiamidothiobenzo-

phénone $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$. On chasse l'excès de diméthylaniline et le sulfure de carbone par un courant de vapeur d'eau. On filtre, on lave et on dessèche le produit cristallin. Le corps obtenu cristallise en aiguilles rouges, à reflets bleu d'acier. On peut, en variant cette méthode, obtenir facilement des thio-acétones mixtes.

37932. — *Séparation de la paratoluidine d'un mélange d'ortho- et de para-dérivé.* — A. WULFING, à Elberfeld. — 2 mars 1886. — Si à un mélange d'ortho- et de paratoluidine, on ajoute la quantité de nitrite de soude nécessaire pour ne transformer que l'orthotoluidine en dérivé amido-azoïque, cette dernière seule entre en réaction, tandis que la paratoluidine reste inattaquée. Voici comment il convient d'opérer. On mélange 100 kilogrammes de toluidine à 33 0,0 de para- avec 50 à 60 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21°, et on ajoute 22^{kg},5 de nitrite de soude dissous dans 100 litres d'eau, de manière à maintenir la température à 40°; le diazo-amidotoluène se transforme immédiatement à cette température en un amido-azotoluène. On rend le liquide alcalin et on distille la paratoluidine dans un courant de vapeur d'eau.

G. DE B.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 11 MARS 1887.

Présidence de M. SILVA.

Sont nommés membres non résidants :

M. VIARD, professeur au lycée de Nancy.

M. VIVIER, préparateur à la faculté des sciences de Nancy.

M. BARRAL, préparateur à la faculté de médecine de Lyon.

M. BLANDIN, pharmacien à Sens (Yonne).

M. BENETT DAVENPORT, 161, Tremont street (Boston).

Est proposé pour devenir membre résidant :

M. RAYMOND VOIRY, à l'hôpital Cochin, présenté par MM. BOUCHARDAT et LAFONT.

M. SILVA fait remarquer que le procédé de M. Weil relatif au dosage du zinc gris donne de bons résultats si l'on a soin d'enlever la limaille de fer qu'il peut contenir, au moyen d'un aimant, comme l'a déjà proposé M. Morton Liebschütz.

M. l'abbé GODEFROY a étudié le procédé de désinfection des flegmes proposé par M. ROUSSAN. Après avoir rappelé les différents procédés employés dans l'industrie, il résume les expériences qu'il a entreprises sur cette méthode, qui consiste à ajouter du chlorure de chaux en petite quantité aux alcools rendus alcalins par la chaux. Il a reconnu que l'on fait ainsi disparaître les composés aldéhydiques odorants, et que l'on peut ainsi augmenter le rendement en alcool de 6 à 7 0/0.

M. MILLOR fait observer que le procédé de M. Naudin, employé pour le même but dans l'industrie des alcools, lui paraît supérieur à celui de M. Roussan.

M. de BOISSIEU a entrepris de rechercher si les aluns contiennent jusqu'à 29 molécules d'eau de cristallisation comme l'a indiqué M. Maumené. Or, il résulte de ses dosages que l'alun ordinaire et l'alun de chrome contiennent bien 24 molécules d'eau, comme on l'admet généralement. L'étude des tensions de dissociation de

l'alun de potasse le porte à croire qu'il existe aussi un autre hydrate.

M. SILVA fait remarquer, à propos de la communication précédente, que la détermination de l'eau de cristallisation des aluns, reprise récemment en Angleterre, a également conduit au nombre 24.

M. VERNEUIL montre le rôle qu'un grand nombre de substances agissant comme fondants peuvent jouer dans le développement de la phosphorescence du sulfure de calcium. C'est au carbonate et au chlorure de sodium contenus dans les coquilles que le sulfure de calcium préparé au moyen de ce carbonate de chaux doit sa vive phosphorescence.

M. LAFONT présente en son nom et en celui de M. G. Bouchardat un travail sur le camphène actif et sur l'éthylate de bornéol, obtenus en chauffant en tubes scellés à 150° le monochlorhydrate actif d'essence de térébenthine avec de l'acétate de potassium et de l'alcool.

M. FRIEDEL présente un mémoire de MM. Vincent et Delachanal relatif à un acide tannique spécial contenu dans les baies de sorbier.

M. MORIN confirme les faits contenus dans la note de MM. Vincent et Delachanal ; en préparant de la sorbite, il a obtenu un tannin présentant des propriétés identiques à celui dont les auteurs viennent de publier l'étude.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 41. — Sur les chaleurs latentes de dissociation ;
par M. M. LE CHATELIER.

Les études relatives à la mécanique chimique ont permis de formuler un certain nombre de lois qui, au premier abord, paraissent fort dissemblables. Il faut pourtant, de toute nécessité, si ces lois sont exactes, qu'elles s'accordent entre elles et l'on peut de cette condition déduire certaines relations entre les grandeurs qui figurent dans leur énoncé.

C'est ainsi que la prévision du sens des réactions chimiques complètes peut se faire en partant de deux points de vue opposés : du principe du *travail maximum*, de M. Berthelot, ou des *lois numériques des équilibres chimiques*, que j'ai formulées anté-

rieurement. Considérons, pour rendre la discussion plus claire, un exemple particulier très simple, tel que l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate de chaux :



réaction qui dégage, à la température ordinaire, $+ 7^{\text{cal}}_5$.

Le principe du travail maximum veut que tout système chimique tende vers l'état correspondant au plus grand dégagement de chaleur, à condition qu'aucun des corps intervenant dans la réaction n'éprouve de dissociation appréciable dans les conditions de température et de pression où se trouve le système considéré. D'après cette loi, le déplacement de la vapeur d'eau par l'acide carbonique devra être sensiblement complet pour toutes les températures inférieures à 300° .

La loi d'équilibre d'un semblable système s'obtient, d'autre part, en retranchant membre à membre les équations de dissociation des deux corps composés en présence $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$ et $\text{CaO} \cdot \text{HO}$. Ces deux équations sont, en négligeant dans une première approximation la variation avec la température de la chaleur de réaction :

$$(1) \quad \log p + K \frac{L}{T} = \log p_0 + K \frac{L}{T_0};$$

$$(2) \quad \log p' + K \frac{L'}{T} = \log p_0 + K \frac{L'}{T_0}.$$

Les températures T_0 et T'_0 sont celles pour lesquelles la tension de dissociation des deux composés a une même valeur p_0 , soit 1 atmosphère par exemple.

Ces équations retranchées membre à membre donnent

$$(3) \quad \log \frac{p}{p'} + K \frac{L - L'}{T} = K \left(\frac{L}{T_0} - \frac{L'}{T'_0} \right),$$

qui peut être appliquée à la prévision du sens de la réaction complète, en considérant celle-ci comme la limite vers laquelle tend la réaction partielle pour laquelle cette formule a été établie.

Pour que le sens de la réaction, c'est-à-dire la grandeur de $\frac{p}{p'}$, soit exclusivement déterminé par la chaleur de réaction $L - L'$, il faut que la constante du second membre de l'équation (3) soit nulle, c'est-à-dire

$$\frac{L}{T_0} = \frac{L'}{T'_0};$$

ce qui veut dire que, dans les phénomènes de dissociation simple,

le quotient, par la température absolue de dissociation sous la pression atmosphérique de la chaleur latente de décomposition mesurée à la même température et rapportée à la volatilisation d'un poids moléculaire des corps gazeux, est une quantité constante.

Cette loi ne peut s'appliquer, d'après les raisonnements mêmes qui y conduisent, qu'aux systèmes rigoureusement comparables tels que celui qui a été considéré plus haut, c'est-à-dire possédant à une température donnée une tension parfaitement déterminée, comme c'est le cas du carbonate de chaux. Il faut exclure tous les phénomènes de dissociation complexe dans lesquels plusieurs des corps en réaction sont *mêlés* dans des proportions variables avec la température : ce qui est le cas de l'hydrate de chlore, de l'hydrure de potassium, de l'oxyde de cuivre fondu, de la dissolution des gaz, des mélanges de liquides, etc. Aucun de ces systèmes ne possède de tensions fixes.

Pour soumettre cette loi au contrôle de l'expérience, on ne pouvait songer à la mesure directe aux températures élevées des chaleurs latentes de réaction ; mais on sait que l'on peut très facilement déduire ces dernières des courbes des tensions de dissociation. Je me suis servi de l'équation (1), qui représente une droite quand on porte en abscisse $\log p$ et en ordonnées $\frac{1}{T}$, à condition bien

entendu de se limiter à un intervalle de température assez faible pour que la variation de L soit négligeable. En traçant la courbe de dissociation, comme je viens de le dire, on a souvent des arcs de courbe plutôt que des droites, tandis que, dans le cas des tensions de vapeur, ce sont des droites très régulières. Cela provient d'une cause importante d'erreur, que présentent les expériences sur la dissociation et dont on ne se préoccupe généralement pas assez. Les tensions de dissociation ne s'établissent pas instantanément comme les tensions de vapeur, surtout aux températures les plus basses. C'est ainsi que, dans la dissociation du carbonate de chaux, j'ai reconnu que vers 600° la vitesse de décomposition à l'heure n'était que la $\frac{1}{10.000}$ partie de la masse de carbonate mise en expérience. Aussi dans les mesures faites trop rapidement obtient-on pour les basses pressions des chiffres toujours trop faibles, ce qui transforme les droites de l'équation (1) en courbes dont la concavité est tournée vers l'axe des températures.

Voici les résultats du calcul pour les expériences de dissociation faites jusqu'à ce jour.

L'oxyde d'iridium, étudié par M. Debray, donne une courbe de tensions de dissociation assez régulière, sauf un point correspondant à la température la plus élevée des expériences. En laissant de côté cette expérience évidemment inexacte, on trouve

$$\text{IrO}_2 \frac{L}{T} = 0,0243 \quad T = 273 + 1000.$$

Le carbonate de chaux, que j'ai récemment étudié, m'a donné une courbe des tensions de dissociation très régulière, sauf en un point correspondant à la température la plus basse des expériences. Mais une correction de 10 millimètres suffirait pour faire concorder cette expérience avec les autres.

$$\text{CaO} \cdot \text{CO}_2 \frac{L}{T} = 0,0234 \quad T = 273 + 812.$$

L'hydrure de palladium, étudié par MM. Troost et Hautefeuille, donne une courbe très régulière, d'où l'on déduit :

$$\text{Pd}^2\text{H} \frac{L}{T} = 0,0230 \quad T = 273 + 130.$$

L'hydrate de chaux, que j'ai eu l'occasion d'étudier au cours de mes recherches sur les ciments, m'avait donné les résultats suivants :

Température.....	360°	448°
Pression.....	100 ^{mm} environ	760°

Mais la condensation de la vapeur dans le manomètre entraîne de telles incertitudes que je n'avais pas cru devoir publier ces expériences. — On en déduit un nombre différant un peu des précédents, mais moins qu'on n'aurait pu le craindre.

$$\text{CaO} \cdot \text{HO} \frac{L}{T} = 0,0278 \quad T = 273 + 448.$$

Les chlorures ammoniacaux étudiés par M. Isambert donnent pour la courbe des logarithmes, non pas des droites comme les expériences précédentes, mais des courbes dont la concavité est tournée vers l'axe des températures. J'ai obtenu ainsi les résultats suivants, en prenant la corde de l'arc de la courbe :

	Valeur de $\frac{L}{T}$.
$\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{AzH}_3$	2,78
$\text{CaI}_2 \cdot 3\text{AzH}_3$	2,87
$\text{AgCl}_2 \cdot 3\text{AzH}_3$	2,91
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{AzH}_3$	3,00

Les analogies des phénomènes de polymérisation et de dissocia-

tion m'ont engagé à rechercher si la même loi s'étendait à certaines transformations telles que celles du paracyanogène en cyanogène. La courbe des tensions est très irrégulière; cela tient à deux causes d'erreurs signalées par MM. Troost et Hautefeuille, qui sont, aux basses températures, la condensation mécanique du cyanogène par le paracyanogène se comportant comme corps poreux, et, aux températures élevées, la décomposition du cyanogène. En s'en tenant aux températures moyennes où les expériences présentent le plus de garanties d'exactitude, on trouve

$$(C^2Az)^n \frac{L}{T} = 2,78 \quad T = 273 + 650,$$

nombre très voisin des précédents.

Il était assez naturel de passer des tensions de transformations aux tensions de vapeur, et de chercher si la même loi s'appliquait encore. Je donne ici les chiffres que j'ai trouvés; j'ignorais, au moment où j'ai fait ces calculs, que cette loi, en ce qui concerne les tensions de vapeurs, était déjà connue (1).

Désignation des corps.	$\frac{L}{T}$.
Ph, S, Hg, CO ² , CS ² , SOCl ² , HS, PhCl ³ , C ² Cl ⁴ , C ¹² H ⁶ , C ⁴ H ⁵ Br, C ⁴ H ⁵ Cl	0,021 à 0,022
Br, SO ² , BoCl ³ , AzH ³ , C ²⁰ H ¹⁶ , C ⁴ H ⁵ I, C ⁴ H ⁵ Cl, C ⁸ H ¹⁰ O ² .	0,022 à 0,023
HO, C ² H ⁴ O ² , C ¹⁰ H ¹² O ² , C ⁴ H ⁴ O ⁴	0,023 à 0,026
C ⁴ H ⁶ O ² , O, Az.....	0,026 à 0,030

On voit donc que, pour le plus grand nombre des chaleurs de vaporisation, le quotient reste compris dans les limites très rapprochées 0,021 à 0,023. Pour l'eau cependant, le quotient est certainement supérieur et égal à 0,0256; les composés organiques qui se rapprochent de l'eau ne présentent pas des garanties de pureté suffisantes pour que l'on puisse répondre de l'exactitude des chiffres. Les nombres supérieurs, relatifs à l'oxygène, l'azote et l'alcool, sont certainement inexacts. Regnault déclare formellement qu'il n'a pu obtenir dans aucune de ses expériences sur l'alcool des résultats réguliers; d'où il conclut que ce corps ne peut être préparé à l'état de pureté. Les expériences de M. Wroblewsky sur les tensions de vapeur de l'oxygène et de l'azote liquides présentent de grandes incertitudes dans la mesure des températures. Les écarts atteignent 10 degrés, suivant que la mesure des températures est faite avec le thermomètre à hydrogène ou les couples thermo-électriques. On retomberait sur le quotient normal 0,021 à 0,026 en

(1) DEPRETZ et PICTET, *Annales de Physique et de Chimie*.

prenant pour les températures des nombres intermédiaires entre ceux que donnent les deux procédés de mesure.

On voit donc que dans tous ces phénomènes analogues de *vaporisation*, *transformation allotropique*, *dissociation*, caractérisés par l'existence de tensions fixes à température constante, le quotient $\frac{L}{T}$ est sensiblement constant et égal à 0,023, variant entre les limites extrêmes 0,021 et 0,026. Cette loi a été reconnue exacte dans un intervalle de température de 1200°, depuis — 200°, point d'ébullition de l'oxygène jusqu'à + 1000°, point de dissociation de l'oxyde d'iridium.

Il résulte de là qu'à la même température les chaleurs latentes moléculaires de vaporisation et de dissociation ont la même valeur pour les corps possédant la même tension. Si, à première vue, les réactions chimiques paraissent mettre en jeu des quantités de chaleur plus considérables que les changements d'état, c'est que l'on rapproche habituellement des phénomènes dont les températures de transformation sont extrêmement différentes, tels que la vaporisation de l'eau et la dissociation du carbonate de chaux.

Cette loi expérimentale doit être rapprochée des lois analogues de Faraday et de Gay-Lussac, qui établissent également des relations entre les équivalents chimiques des corps et quelques-unes de leurs propriétés physiques. On sait que l'énergie sous ses trois formes, *travail*, *électricité*, *chaleur*, peut être mise sous la forme d'un produit de deux facteurs.

Énergie mécanique.... Pression $\times$ volume.

Énergie électrique..... Force électromotrice $\times$ quantité d'électricité.

Énergie calorifique... Température absolue $\times \frac{L}{T}$.

De ces deux facteurs, le premier règle par ses variations le transport de l'énergie d'un corps à un autre, ses transformations d'un mode à un autre, et, de plus, comme j'ai eu l'occasion de le montrer antérieurement, son passage à l'état latent par suite de réactions chimiques. Les transformations du système en équilibres chimiques sont en effet entièrement réglées par les variations des trois facteurs *pression*, *force électro-motrice*, *température*, et seulement par celles-là (1). Les seconds facteurs déterminent au con-

(1) La condensation des corps au voisinage des solides influe certainement sur les tensions de vapeur, les forces électromotrices de polarisation, etc.; mais il n'y a pas de motif nécessaire pour admettre la l'intervention d'un

traire par leurs variations la quantité d'énergie ainsi transportée ou transformée. C'est à ces derniers que s'appliquent les trois lois en question, mais elles le font avec un degré de précision différent. La loi de Faraday paraît être rigoureusement exacte, celle de Gay-Lussac l'est à 1 0/0, pris en plus ou en moins et celle que j'ai énoncée l'est à 10 0/0 pris en plus ou en moins. Son degré de précision est donc semblable à celui de la loi des chaleurs spécifiques de Dulong et Petit appliquée aux corps solides et bien supérieur à l'extension de cette même loi aux corps gazeux.

N° 42. — Sur le camphène actif et sur l'éthylate de bornéol;
par MM. G. BOUCHARDAT et J. LAFONT.

On sait, depuis les recherches de M. Berthelot, que les diverses essences de térébenthine se modifient, et que l'on fait varier leur pouvoir rotatoire en les maintenant à des températures suffisamment élevées. Ces variations s'accroissent en outre lorsque l'essence en expérience se trouve en contact avec des acides ou avec des sels. Les différents acides ou les différents sels employés produisent des variations différentes dans les mêmes conditions de température. Les dérivés les plus stables, tels que les monochlorhydrates ou camphres artificiels solides et les camphènes qu'on en dérive, présentent les mêmes particularités.

C'est en utilisant ces propriétés que M. Riban a pu préparer le camphène inactif en maintenant pendant vingt-quatre heures à 180° le monochlorhydrate actif de l'essence de térébenthine française avec de l'acétate de soude, tandis que dans les mêmes conditions de température et en employant le stéarate de soude on obtient un camphène actif de pouvoir rotatoire $\alpha_j = -63^\circ$.

Depuis, M. Riban a préparé de même un camphène actif $[\alpha]_D = -57^\circ$ en chauffant avec de la potasse alcoolique le même monochlorhydrate à 180° pendant soixante-quinze heures.

Les deux pouvoirs rotatoires observés sont presque identiques, et il semble que l'on a affaire à un corps bien défini, de pouvoir rotatoire fixe, obtenu de même dans ces deux conditions.

Nos expériences établissent que le pouvoir rotatoire du camphène est plus élevé, et que c'est l'influence prolongée de la température et des agents chimiques qui l'ont fait varier. Nous sommes partis d'une essence française donnant sous une épaisseur de 5 centi-

nouveau facteur différent de la *pression*. Si la lumière influait sur les équilibres chimiques, ce dont on ne connaît pas d'exemple certain jusqu'ici, il y aurait sans doute moyen de rattacher son action à celle de la chaleur.

mètres une déviation $\alpha_p = -15^\circ 50'$. Le monochlorhydrate obtenu avait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -28^\circ 30'$ environ.

	I.	II.
Poids de la matière.....	1 ^{er} ,042	1 ^{er} ,0685
Volume (alcool éthéré).....	5 ^{cc} ,1	5 ^{cc} ,2
Longueur l	0 ^m ,05	0 ^m ,05
$\alpha_D =$	$-2^\circ 54'$	$-2^\circ 58'$
$[\alpha]_D =$	$-28^\circ 23'$	$-28^\circ 33'$

d'où

Nous avons chauffé en tubes scellés à 150° seulement, température à laquelle la formation de camphène commence à être active, ce monochlorhydrate avec un peu moins de son poids d'acétate de potasse fondu, dissous dans l'alcool concentré (l'acétate de potasse employé seul fournit à la température de 180° du camphène inactif). Dans ces conditions, l'action de l'acide qui est mis en liberté par la réaction est annihilée en majeure partie, cet acide formant de l'éther acétique neutre et des traces seulement de triacétate.

Après quarante-huit heures, la transformation est encore incomplète, elle a porté environ sur les deux tiers du monochlorhydrate mis en expérience.

On précipite le produit par l'eau, puis on le soumet à des distillations fractionnées d'abord dans le vide pour ne pas altérer les produits, puis à l'air pour les premières portions seulement. Le monochlorhydrate non décomposé a été soumis ainsi à trois nouvelles reprises à l'action de l'acétate de potasse alcoolique à 150° ; le quatrième traitement seul a été fait à 175° pour détruire les dernières traces de composé chloré.

DÉNOMINATION des produits.		POIDS du produit.	VOLUME (Alcool).	LONGUEUR du tube.	DÉRIVATIONS α_D .	POUVOIRS rota- toires $[\alpha]_D$.
		gr	cc	m c	° '	° '
1 ^{re} traite-	Port. liq. 155-158.	1,127	5,85	0,10	$-14\ 56$	$-77\ 30$
ment.	Idem. 158-161.	1,309	6,1	0,10	$-17\ 18$	$-80\ 37$
2 ^{de} traite-	Idem. 155-158.	1,095	5,9	0,10	$-12\ 30$	$-67\ 21$
ment.	Idem. 158-161.	1,215	6	0,10	-14	$-69\ 8$
3 ^{de} traite-	Idem. 155-158.	1,113	5,95	0,10	$-11\ 20$	$-60\ 23$
ment.	Idem. 158-161.	1,182	5,9	0,10	$-11\ 54$	$-59\ 40$
4 ^{de} traite-	Idem. 155-158.	»	»	0,10	$-26\ 16$	$-30\ 32$
ment.	Idem. 158-161.	»	»	0,10	$-29\ 48$	$-34\ 39$

Dans les trois premières opérations, le camphène formé se solidifie immédiatement dans les portions passant à la distillation de 155 à 161° . Le produit provenant de la quatrième opération qui a

subi l'action de la chaleur pendant cent quatre-vingt-douze heures, ne se solidifie plus à la température ordinaire. Il possède l'odeur du térébène, ce qui tient à la présence d'impuretés, mais il se prend en masse dans un mélange réfrigérant, et on peut en extraire du carbure solide par essorage à la trompe. Les pouvoirs rotatoires de chaque fraction sont donnés dans le tableau qui précède.

De ces mesures il résulte que le camphène obtenu dans le premier traitement a un pouvoir rotatoire de valeur presque double de ceux que possèdent les camphènes actifs obtenus par le stéarate de soude ou par la potasse alcoolique. La diminution du pouvoir rotatoire observée dans les produits du deuxième et du troisième traitement est déjà importante, environ 10° après chaque traitement. Dans le quatrième, fait à une température plus élevée, elle atteint près de 50° . L'influence de la température sur cette variation est donc très marquée. De l'inspection de ces chiffres, il résulte aussi que le produit du premier traitement ne doit renfermer que de faibles proportions de camphène rendu inactif.

En même temps que le camphène, il se forme une certaine quantité d'un second produit, passant à la distillation dans le vide à la même température que le monochlorhydrate. Il distille sous 5 centimètres de pression, de 115 à 120° et à la pression normale de 205 à 208° . Il est liquide et ne se solidifie même pas à une température de -50° .

Sa densité a été déterminée :

Poids de l'eau à 0°	11,418
— du produit à 0°	10,842

d'où

$$D_0 = 0,9495.$$

Il possède un pouvoir rotatoire dextrogyre, par conséquent de sens inverse de celui du monochlorhydrate employé, et de celui du camphène formé dans la dernière action. Sous une épaisseur de 5 centimètres, la déviation observée est $\alpha_p = +12^\circ 30'$, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_p = +25^\circ 30'.$$

Le produit total du quatrième traitement a un pouvoir rotatoire à peu près nul.

Ce corps a la composition d'un éthyate de camphène, $C^{20}H^{16}C^4H^6O^2$, ou éther du bornéol (1).

	CO ₂ .	HO.
1 ^o 0 ^{gr} , 310 de matière ont donné ..	1,0295	0,380
2 ^o 0 ^{gr} , 297 — — ..	0,9525	0,310
3 ^o 0 ^{gr} , 265 — — ..	0,7645	0,285

(1) Le produit renfermait un peu de chlore, environ $\frac{1}{10}$.

	Calculé pour $C^{10}H^{16}O$	Trouvé.		
		I.	II.	III.
C 0/0.....	79.1	77.9	78.2	78.2
H 0/0.....	12.0	11.7	11.6	11.7

Il est isomérique avec l'éthylbornéol obtenu par M. Baubigny, dans l'action de l'iodure d'éthyle et de la potasse sur le bornéol.

La densité de vapeur théorique est 6,2. Elle a été trouvée avec l'appareil d'Hoffmann.

	I.	II.
Matière.....	0 ^{gr} , 126	0 ^{gr} , 120
T.....	196°	196°
H.....	760 ^{mm}	766 ^{mm}
L.....	535 ^{mm}	549 ^{mm}
V.....	96°	92°, 5
d'où	D = 5, 79	6, 0

Ce composé traité par la potasse alcoolique n'est pas modifié, il ne fournit pas d'acide acétique. Ce n'est donc pas un acétate de camphène, dont il se rapproche par la densité de vapeur. Traité à froid, et rapidement, par une solution saturée d'acide chlorhydrique, il se transforme en une masse butyreuse, d'où l'on extrait par expression des cristaux ayant la composition d'un mélange de chlorhydrate de camphène (éther bornéolchlorhydrique) et de bornéol.

Ce produit renferme environ 15 0/0 de chlore.

Poids de la matière.....	0,316 ^{gr}
— de AgCl.....	0,186
d'où Cl 0/0.....	14.78

Il possède un pouvoir rotatoire dextrogyre.

Poids de la matière.....	0 ^{gr} , 2405
Volume.....	3 ^{cc} , 2
Longueur du tube.....	0 ^m , 10
	$\alpha_D = + 32'$,
d'où	$[\alpha]_D = + 7°6'$.

L'éthylate de camphène traité à 100° par 15 fois environ son poids de solution d'acide chlorhydrique saturé à 0° se transforme intégralement en chlorure d'éthyle et en chlorhydrate de camphène complètement inactif. Le chlorure d'éthyle recueilli bouillait à + 13°, parce qu'il renfermait un peu de monochlorhydrate de camphène

entraîné. Le dosage du chlore dans ce composé fait par le procédé de Carius a donné les résultats suivants :

Poids de la matière.....		0 ^{gr} ,243
— de AgCl.....		0,535
d'où		
	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹¹ Cl.
Cl 0/0.....	54,46	55,05

Enfin l'éthylate de camphène est très vivement oxydé par l'acide nitrique ordinaire. Le produit lavé à l'eau et bouilli avec une solution de potasse, donne à la distillation une huile qui se prend par refroidissement en cristaux présentant toutes les propriétés du camphre. Dans les eaux mères, on peut constater la présence de l'acide oxalique. Ces réactions justifient la composition donnée pour ce composé.

Le camphène actif et l'éthylate de camphène sont les deux seuls produits importants qui prennent naissance dans l'action de l'acétate de potasse alcoolique sur le camphre artificiel.

N° 43. — Sur un acide tannique contenu dans les baies de sorbier : par MM. Camille VINCENT et DELACHANAL.

Le suc des baies de sorbier (*Sorbus aucuparia*), arrivées à maturité, renferme, outre la sorbine et du glucose, un principe astringent, qui donne au liquide une âcreté très prononcée.

Nous nous sommes proposés d'extraire et d'étudier ce principe.

Le jus abandonné à la fermentation pour détruire le glucose, étant éclairci par le repos, a été traité par une quantité limitée d'acétate de plomb, afin de séparer diverses impuretés ; puis par un excès de sous-acétate de plomb qui a produit un précipité jaune volumineux.

Ce précipité lavé par dépôt et suspension a été décomposé par l'acide sulfhydrique. Le liquide séparé du sulfure de plomb a été évaporé dans le vide jusqu'à extrait sec. Cet extrait repris par l'alcool absolu a donné un liquide à peine teinté et un résidu gommeux insoluble dans l'éther et soluble dans l'eau.

La dissolution alcoolique évaporée dans le vide a laissé une masse sirupeuse très épaisse, sans indices de cristallisation.

Cette matière, très acide au papier de tournesol, et très astringente, constitue un nouvel acide tannique.

Sa dissolution aqueuse présente les caractères suivants :

Les alcalis caustiques et l'ammoniaque y développent une teinte jaune d'or extrêmement intense qui s'altère rapidement à l'air. L'acidification de la liqueur fait disparaître la coloration jaune.

Cette teinte jaune que prend à froid, par les alcalis, le jus des baies de sorbier lui-même, ne doit pas être confondue avec la coloration que donne la sorbine à chaud, et qui a été depuis longtemps signalée par les auteurs.

La dissolution d'alun n'est pas précipitée.

Les sels d'argent sont réduits à chaud.

L'acétate de cuivre est précipité en vert olive.

Les sels de fer au maximum donnent une coloration vert foncé, très intense, passant au rouge brun par les alcalis et par l'ammoniaque.

L'acétate neutre de plomb donne un précipité jaune clair.

Le sous-acétate donne un précipité jaune citron très pur. Dans ces conditions, l'acide cafétannique précipite en blanc.

La solution de gélatine n'est pas précipitée; tandis que l'acide morintannique la précipite.

Les sels de quinine ne sont pas précipités tandis que l'acide cafétannique les précipite.

L'acide sulfurique étendu, chauffé avec le produit, ne donne pas de précipité cristallin, comme le ferait le quercitrin; mais il y a coloration jaune rougeâtre.

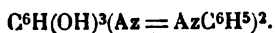
L'acide azotique fait passer la liqueur au jaune foncé.

Chauffé sur une lame de platine, le produit sirupeux se boursoufle, en dégageant des vapeurs âcres, et donnant une flamme très fuligineuse. Enfin il reste un résidu charbonneux abondant, qui brûle ensuite complètement à l'air.

Soumis à la distillation, il donne un liquide brun épais, riche en pyrocatechine, et il laisse un coke volumineux.

Par l'action de la potasse en fusion, il donne une masse qui, acidifiée et épuisée par l'éther, laisse un mélange d'acide proto-catéchique et de phloroglucine.

Cette dernière a été caractérisée selon le procédé de Weselsky, par la formation de l'azobenzolphloroglucine



A cet effet, la solution très étendue du produit à examiner a été additionnée de nitrate d'aniline, puis d'une solution de nitrite de soude; il s'est peu à peu formé le précipité rouge cinabre caractéristique.

Nous avons donc démontré la présence, dans le suc des baies de sorbier, d'un acide tannique voisin de l'acide morintannique, et surtout de l'acide cafétannique, mais différent de ces produits par plusieurs propriétés. Nous proposons de désigner ce produit sous le nom d'*acide sorbitannique*.

N° 44. — Sur l'eau de cristallisation des aluns;
par M. P. de BOISSIEU.

Dans la séance du 25 juin 1886, et plus tard au mois de novembre, M. Maumené a communiqué à la Société chimique ses travaux sur l'alun potassique. (*Bull.*, t. 40, p. 261 et 307.)

Il résulterait de ses expériences que l'alun ne répondrait pas à la formule jusqu'ici adoptée $(\text{SO}_4)_2\text{Al}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$, mais qu'il cristalliserait avec 29 molécules d'eau. C'est au laboratoire de M. Friedel, et en m'inspirant des conseils qu'il a bien voulu me donner, que j'ai repris ces expériences, dans le but de vérifier leur exactitude.

M. Maumené ne considère pas comme convenable la dessiccation de l'alun par l'abandon de celui-ci dans une cloche sur l'acide sulfurique. Il préfère l'emploi de l'alun calciné.

Je ne crois pas qu'il y ait ici avantage à employer ce dernier. En effet, l'alun possède une tension de dissociation à la température ordinaire. J'ai pu le vérifier dans des expériences dont je parlerai plus loin. Du reste, le fait seul qu'il s'effleurit à l'air en est une preuve. L'alun calciné, qui agit ici comme déshydratant, se comportera donc absolument de même que l'acide sulfurique.

J'ai fait de nombreux dosages d'eau dans l'alun potassique, et cela en procédant de diverses façons.

Je n'ai jamais pu trouver plus de 24 molécules d'eau.

Dans ces dosages, je n'ai jamais dépassé la température de 450°. Elle est largement suffisante pour chasser toute l'eau, et l'on n'a pas à craindre, en procédant de la sorte, une décomposition partielle de la substance à analyser. Un courant d'air sec et continu entraînait les vapeurs au fur et à mesure de leur production.

Je citerai pour mémoire quelques-unes de ces expériences faites avec de l'alun dont la pureté avait été reconnue.

J'ai pris de l'alun cristallisé aussi finement que possible et l'ai abandonné sur l'acide sulfurique.

Après trois pesées successives à quatre jours d'intervalle, j'ai constaté que les 10 grammes de matière employée ne perdaient pas sensiblement de leur poids. Cet alun a été dès lors exposé à l'air dans une pièce dont la température était à peu près constante. A l'époque où se faisait cette expérience, la tension de la vapeur d'eau dans l'atmosphère était relativement considérable.

Après dix jours, l'alun n'augmentait plus que de 4 dixièmes de milligramme entre deux pesées consécutives à quarante-huit heures

de distance. Deux dosages d'eau faits sur cette substance m'ont donné 23.8 d'H²O.

Premier dosage.

Matière.....	5 ^r 2,5929
Perte de poids	1,4717
Nombre de molécules d'H ² O.....	23,6

Deuxième dosage.

Matière.....	5 ^r 1,4145
Perte de poids	0,6442
Nombre de molécules d'H ² O.....	24,01

J'ai également dosé l'eau contenue dans de l'alun abandonné simplement sur l'acide sulfurique.

La quantité d'alun employée était ici de 5 grammes, et la dessiccation avait été arrêtée, lorsque la perte de poids entre deux pesées n'était plus que de 1 milligramme : résultat obtenu après quarante-huit heures.

Je ne citerai qu'un seul des trois dosages effectués avec ce produit :

Matière.....	5 ^r 2,0542
Perte de poids	0,9328
Nombre de molécules d'H ² O.....	23,9

Enfin j'ai mis de côté tout agent de dessiccation. Les cristaux d'alun-obtenus, assez gros, ont été soigneusement séchés dans du papier buvard et immédiatement soumis à l'analyse.

La moyenne de deux dosages opérés dans ces conditions est ici 23,94. Voici l'un d'eux :

Matière.....	5 ^r 1,7956
Perte de poids	0,8163
Nombre de molécules d'H ² O.....	23,93

Ces mêmes expériences, répétées sur l'alun de chrome cristallisé dans les conditions ordinaires, ont donné les mêmes résultats. Les nombres trouvés oscillent entre 23,9 et 24,1.

Mais, s'il n'existe pas d'hydrate supérieur à 24 molécules, il pouvait en exister d'inférieur.

On connaît les expériences de M. Debray sur les tensions de dissociation des corps. Un sel contenant toute son eau (M. Debray cite le phosphate de soude—Na²H.PIO⁴+12H²O) et un sel effleuri n'en contenant plus que 53 0/0, au lieu de 62,8, donnent exactement la même tension de vapeur. Mais, si l'on descend au-

dessous de 50 0/0, ce qui correspond sensiblement à l'hydrate $\text{Na}^3\text{HPO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$, la tension de la vapeur d'eau est beaucoup moindre.

M. Debray indique ce procédé pour reconnaître les divers hydrates qu'un même sel peut fournir.

Je l'ai appliqué à l'alun potassique. Celui-ci, finement pulvérisé, était placé dans un petit godet en verre introduit lui-même dans le tube gradué d'un appareil Hoffmann et surnageant le mercure.

Le vide était fait à l'aide d'une trompe à mercure par la partie supérieure du tube, qui était effilée et qu'on pouvait fermer à la lampe.

J'ai pu ainsi déterminer la courbe de dissociation de l'alun normal entre 15 et 100°, courbe dont les points remarquables se trouvent dans le tableau ci-dessous :

Températures.	Tensions en millimètres.
T = 33.....	8,7
T = 43.....	15,3
T = 57.....	40,2
T = 67.....	84,8
T = 77.....	167,1
T = 100.....	551,9

Or, en répétant l'expérience successivement avec de l'alun ne contenant plus que 15^{mol},8 et 6^{mol},55 d'H²O, j'ai obtenu, avec le premier, une tension sensiblement égale à celle donnée par l'alun normal, et, avec le second, une tension de beaucoup inférieure. Ainsi, pour la température de 76°, les tensions trouvées avec ces trois spécimens d'alun sont respectivement :

Température.	Alun normal.	Alun à 15,8 H ² O.	Alun à 6,3 H ² O.
77°	167,1	165,8	103,1

La différence de 1^{mill},8 qui existe entre les deux premières tensions peut être considérée comme étant dans la limite des erreurs d'expérience. Au reste, dès qu'on enlève un certain nombre de molécules d'eau à l'alun, la dissociation s'effectue avec une lenteur extrême, et la détermination du point fixe est très délicate.

Mais il existe une différence notable entre les deux premiers types d'alun et le troisième.

Il semblerait donc, conformément à la loi de M. Debray, qu'il existe un hydrate compris entre 6^{mol},55 et 15^{mol},8 d'eau ; ce que je me propose, du reste, de vérifier par la suite.

En résumé, je crois pouvoir affirmer que, dans les conditions ordinaires, l'alun cristallise bien avec 24 molécules d'eau et non avec 29. Par contre, l'existence d'un hydrate inférieur me paraît probable.

N° 45. — Action de l'acide sulfurique sur la solubilité des sulfates ; par M. R. ENGEL.

Certains sulfates ne paraissent pas susceptibles de se combiner avec l'acide sulfurique pour former des sulfates acides.

Lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique sur la solution de semblables sulfates, on constate que la solubilité du sel diminue, mais suivant une loi différente de celle que j'ai observée pour les chlorures en présence de l'acide chlorhydrique.

Un équivalent d'acide ne précipite pas un équivalent des divers sulfates et la quantité d'eau contenue dans un même volume de solution diminue rapidement, si bien que, pour observer suivant quelle loi la précipitation a lieu, il convient de rapporter à un même poids d'eau les quantités variables d'acide. On constate alors que l'acide sulfurique diminue la solubilité des sulfates, comme si chaque équivalent d'acide fixait 12 équivalents d'eau et les empêchait d'agir comme dissolvant. En effet, si l'on porte sur l'axe des abscisses le nombre d'équivalents d'acide et sur celui des ordonnées le nombre d'équivalents de sulfate en solution dans 10 grammes d'eau, on constate que tous les points viennent se placer dans le voisinage de la ligne droite qui part du point qui fixe la solubilité du sel dans 10 grammes d'eau et aboutit à celui qui indique le nombre d'équivalents d'acide sulfurique nécessaire pour s'unir aux 10 grammes d'eau (chaque équivalent d'acide s'unissant à 12 équivalents d'eau).

Lorsque la quantité d'acide sulfurique devient très grande, les points s'écartent de la ligne droite et, comme pour les chlorures, tendent vers une limite qui pour les sulfates paraît être 0°. Mais je n'envisage pour le moment, comme je l'ai fait pour les chlorures, que la première partie du phénomène et la loi approchée qui le résume.

Voici les résultats obtenus pour les sulfates de cuivre et de cadmium à la température de 0°.

La troisième et la quatrième colonne donnent le nombre d'équivalents d'acide et de sel en solution dans 10 grammes d'eau.

La cinquième colonne renferme les quantités d'eau fixée par l'acide sulfurique, 1 équivalent d'acide fixant 12 équivalents d'eau.

Dans la sixième colonne, on a calculé le poids d'eau nécessaire

pour dissoudre la quantité de sulfate inscrite dans la quatrième colonne.

Enfin dans la septième colonne se trouve la somme de l'eau fixée par l'acide et de l'eau nécessaire pour dissoudre le sel.

EXPÉRIENCES.	DENSITÉS.	ACIDE.	SULFATE.	EAU A.	EAU S.	SOMME.
<i>Sulfate de cuivre.</i>						
I.....	1,1435	0	18,6	0	10 ⁸⁷	10
II.....	1,1433	4,14	17,9	0,44	9,63	10,06
III.....	1,1577	14,6	19,6	1,57	8,36	9,96
IV.....	1,1697	31	12,4	3,34	6,76	10,1
V.....	1,1953	54,2	8,06	5,85	4,33	10,18
VI.....	1,2113	56,25	7,75	6,07	4,16	10,23
VII.....	1,2243	71,8	5	7,76	3,68	10,44
<i>Sulfate de cadmium.</i>						
I.....	1,609	0	71,6	0	10	10
II.....	1,594	3,87	70,9	0,417	9,89	10,3
III.....	1,545	12,6	63,4	1,36	8,74	10,07
IV.....	1,476	23,1	50,6	3,03	7,06	10,09
V.....	1,425	42,3	40,8	4,64	5,69	10,23
VI.....	1,421	47,6	37,0	5,13	5,16	10,29
VII.....	1,407	53,8	33,7	5,81	4,55	10,36
VIII.....	1,379	71,5	23	7,72	3,2	10,09

Pour les déterminations VII du sulfate de cuivre et VIII du sulfate de cadmium, la somme de l'eau s'écarte notablement de 10. Mais le sel se trouve déjà en présence de 71 équivalents d'acide sulfurique.

Ces expériences sont beaucoup plus difficiles à réaliser que pour les chlorures, à cause des phénomènes de sursaturation, de la viscosité des liquides, de la fixation de l'humidité de l'air par l'acide sulfurique. Les dosages n'offrent pas non plus la simplicité et la précision des dosages de chlorures. Aussi, avant de procéder à l'analyse, a-t-on eu soin de laisser les flacons dans la glace fondante pendant cinq jours. Une deuxième détermination a été faite après un deuxième séjour de cinq fois vingt-quatre heures dans la glace (soit dix jours en tout). Ce n'est que dans les cas où les deux expériences ont donné des résultats concordants qu'on a considéré le chiffre obtenu comme exact. Ces précautions sont indispensables. Grâce à elles, j'estime que les chiffres que je donne sont exacts, à 1 0/0 près.

Il est également difficile de s'assurer si le phénomène a ou non la généralité de celui de la précipitation des chlorures par l'acide

chlorhydrique. En effet, les sulfates alcalins et beaucoup d'autres sulfates forment avec l'acide sulfurique des sels acides. Les sulfates alcalino-terreux sont insolubles ou peu solubles dans l'eau. Il paraît cependant que ce phénomène est général; car on l'observe même pour des sels donnant des sulfates acides. La solubilité du sulfate de zinc, par exemple, est diminuée comme celle du sulfate de cuivre pour les 12 premiers équivalents d'acide sulfurique; ce n'est qu'à partir de cette richesse en acide sulfurique que le sulfate acide paraît se former. Il en est de même du sulfate de magnésie et de beaucoup d'autres sulfates.

En résumé, l'acide sulfurique paraît enlever à 12 équivalents d'eau la propriété d'agir comme dissolvant sur les sulfates. L'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$ ne se révèle pourtant par aucune autre propriété spéciale et les phénomènes thermiques ne font pas prévoir l'existence d'un semblable hydrate défini.

N° 46. — Sur un acide organique obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur un mélange de chloroforme et d'acétone; par M. R. ENGEL.

M. Willgerodt, en traitant l'acétone par le chloroforme et une petite quantité de potasse solide, a obtenu un composé intéressant ayant pour formule $\text{C}^4\text{H}^7\text{OCl}^3$, qu'il a nommé acétonechloroforme. L'auteur a observé dans la préparation de ce composé la formation accessoire de petites quantités de deux acides, auxquels il assigne les formules $\text{C}^{11}\text{H}^{30}\text{O}^6$ et $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^4$ (*Bull. t. 39, p. 157*). Mais il n'a eu que peu de ces produits à sa disposition et ne paraît pas avoir obtenu de sels cristallisés, car il a dû analyser un composé barytique qui, après évaporation de sa solution, se présente sous forme d'une masse vitreuse. Aussi les formules que M. Willgerodt attribue à ces acides ne sont-elles insérées qu'avec un point d'interrogation par les meilleurs traités (Beilstein, Bourgoin).

J'ai de mon côté obtenu l'acide $\text{C}^{11}\text{H}^{30}\text{O}^6$, non comme produit accessoire, mais comme produit principal de la réaction. Comme, depuis trois ans, aucun nouveau travail n'a paru sur cet acide, très intéressant pourtant au point de vue de l'étude des modes de condensation de l'acétone, il paraît utile de mettre son existence hors de doute, de montrer qu'on peut obtenir facilement ses sels en quantités relativement considérables, et que plusieurs d'entre eux cristallisent très bien et par suite peuvent être analysés avec la plus grande précision.

La préparation de cet acide se fait de la manière suivante: à un mélange, molécule à molécule, d'acétone et de chloroforme, on

ajoute un volume égal d'alcool et on refroidit à 0° ; puis on traite le tout par une solution alcoolique de potasse, également refroidie à 0°, et renfermant environ deux fois plus de potasse qu'il n'en faut pour enlever tout le chlore du chloroforme. La température du mélange ne tarde pas à s'élever. On a soin au début de modérer la réaction en plongeant le ballon dans l'eau froide, s'il se fait un dégagement gazeux trop rapide. Vers la fin, au contraire, on chauffe modérément (60-70°). Pendant toute la durée de la réaction, il se dégage un gaz qui brûle avec une flamme verte et qui n'est autre chose que de l'oxyde de carbone entraînant un peu de chloroforme. Ce dégagement gazeux terminé, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique, on sépare par filtration le chlorure de potassium et on le lave à l'alcool. On ajoute de l'eau aux liquides filtrés et on les agite plusieurs fois avec de l'éther. Les différentes couches éthérées sont réunies et soumises à la distillation pour recueillir l'éther. Il reste un liquide aqueux, coloré en jaune qui tient en solution l'acide cherché. On neutralise par l'oxyde de plomb et on fait cristalliser.

La plupart des sels de cet acide ne donnent par évaporation que des masses gommeuses semblables à celles que M. Willgerodt a eues entre les mains. Le sel de plomb au contraire cristallise en beaux prismes lorsqu'on fait évaporer la solution dans le vide sec. L'acide libre se volatilise dans le vide. Aussi la solution de son sel de plomb a-t-elle une tendance prononcée à former un sel basique par suite du départ d'une certaine quantité d'acide. Dans ce cas, le vase dans lequel se fait la cristallisation se recouvre d'une pellicule blanche. Lorsque ce phénomène a lieu, on arrête la cristallisation, on sépare les cristaux formés et l'on fait passer dans la solution un courant d'acide carbonique. On filtre pour séparer le carbonate de plomb et on soumet de nouveau à cristallisation. On s'arrête lorsqu'il se forme des cristaux différents des précédents qui se réunissent en touffes d'aiguilles.

Ces cristaux ont pour formule brute : $C^{11}H^{22}O^3Pb$.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	26.94	26.98
H.....	4.42	4.49
Pb.....	42.25	42.33
O.....	26.39	26.20
	100.00	100.00

En neutralisant l'acide brut résultant de l'évaporation de l'éther par l'oxyde de zinc, on obtient par l'évaporation de fines aiguilles

retenant beaucoup d'eau d'interposition. On les essore ou on fait sécher sur de la porcelaine déglacée et on fait cristalliser.

Ce sel a pour formule $C^{11}H^{22}O^4Zn$.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	37.8	38.04
H.....	6.7	6.34
Zn.....	18.5	18.73

Les formules des sels de plomb et de zinc diffèrent par $2H^2O$ en plus de la formule du sel de baryum analysé par M. Willgerodt. Ces sels paraissent donc cristalliser avec 2 molécules d'eau. Lorsqu'on les chauffe, ils fondent tous deux à 100° et laissent comme le sel de baryum une masse vitreuse. La détermination de la quantité d'eau de cristallisation offre quelques difficultés. En effet à 100° la masse gommeuse que forme le sel ne perd son eau qu'avec une extrême lenteur, et vers 150° déjà ces sels commencent à s'altérer. Pourtant, en maintenant ce sel de zinc à 140° , on a trouvé qu'il perdait 10,5 0/0 de son poids; théorie 10,3 pour $2H^2O$.

L'existence de l'acide $C^{11}H^{20}O^6$ n'est donc pas douteuse.

Deux des sels de cet acide peuvent être obtenus en beaux cristaux.

La formule de cet acide répond à la condensation de 3 molécules d'acétone, avec fixation de 2 groupes $COOH$ et perte d'un oxygène.

On peut concevoir plusieurs formules de structure rendant compte de sa constitution; notamment $[(CH^3)_2C]''[CO(CH^3)_2COOH]^2$.

Cet acide est loin d'être le seul qui se forme dans la réaction de la potasse alcoolique sur le mélange de chloroforme et d'acétone. Le liquide aqueux dont on a extrait l'acide précédent par l'éther renferme encore des acides organiques. En le neutralisant par la baryte et évaporant, on obtient successivement diverses cristallisations de sels organiques. Entraîné par d'autres recherches, je n'ai pas étudié ces composés et je me contente de les signaler à l'attention des chimistes.

N° 47. — Analyse des cafés; par M. L. PADÉ.

Il y a déjà quelque temps, on a signalé à l'attention du Laboratoire municipal deux nouvelles fraudes des cafés, qui sont la manipulation des cafés verts et le mouillage des cafés torréfiés.

Dans le but de trouver des méthodes rapides pour rechercher ces fraudes, nous avons eu recours à la détermination des densités absolues des cafés à l'aide du volumétre de Regnault, ingénieusement simplifié par M. Dupré, sous-chef au Laboratoire.

Le voluménomètre de M. Dupré se compose essentiellement d'un cylindre de verre vertical V, mastiqué dans des garnitures



de cuivre parfaitement dressées, sur lesquelles on applique deux glaces rodées, dont on parfait l'adhérence au moyen de deux vis

de pression EE. Ce cylindre communique par un tube très étroit avec une boule de verre U d'une capacité déterminée, reliée, à un tube manométrique T. On fait varier le niveau du mercure au moyen d'un réservoir B disposé comme dans la pompe à mercure de M. Alvergnyat, qui a également construit ce voluméno-mètre.

Dans l'instrument que nous possédons, la capacité de la petite boule est de 54^{cc}, 5, celle du cylindre et du petit tube jusqu'au niveau supérieur du mercure dans la petite boule est de 230^{cc}, 1. Pour déterminer une densité, on opère de la façon suivante : On essuie parfaitement le cylindre et les deux surfaces de cuivre, avec du papier de soie, puis on applique sur la partie inférieure une des plaques rodées, très légèrement graissée avec de la vaseline ; on introduit alors dans le cylindre un poids connu du corps dont on désire prendre la densité, 100 grammes de café vert ou 50 grammes de café grillé, et après avoir fermé la partie supérieure avec la seconde plaque rodée, on monte le réservoir rempli de mercure, puis, au moyen d'un robinet de verre placé au bas du manomètre, on affleure le niveau supérieur du mercure au trait inférieur de la petite boule, en ayant soin de tenir ouvert un autre robinet R en verre, soudé d'un côté sur le petit tube qui relie la boule au cylindre et communiquant de l'autre avec l'air. Ensuite, on ferme ce robinet, et en ouvrant celui du bas on fait arriver le mercure jusqu'à affleurement au trait supérieur de la boule. Au bout de quelques minutes, on vérifie si le niveau du mercure n'a pas varié ; lorsque cette condition est réalisée, on lit la hauteur du mercure dans la grande branche du manomètre qui est graduée en millimètres. On lit la hauteur barométrique. Soit H celle-ci, V le volume du cylindre, v celui de la boule, et h la hauteur du mercure dans le manomètre. Le volume du corps est donné par la formule :

$$x = V - \frac{vH}{h}.$$

On peut aussi faire une opération à blanc ; soit alors H' la hauteur du mercure dans le manomètre. On a :

$$x = V - \frac{vH'}{h}.$$

Densités de cafés types.

PAYS de production.	NOMS COMMERCIAUX.	CAFÉS VERTS.	CAFÉS GRILLÉS (moyenne de deux essais).
Antilles.....	Gonaive non trié.....	1316	570
	Gonaive trié.....	1380	551
	Jacmel non trié.....	1329	533
	Jacmel trié.....	1198	537
	Cayes.....	1229	530
	Cap vieux.....	1272	509
	Guadeloupe habitant.....	1316	598
	Guadeloupe bonifieur.....	1324	609
Venezuela.....	Porto-Rico.....	1324	593
	Porto-Cabello gragé.....	1307	636
	Santos vert fin.....	1316	635
Brésil.....	Santos jaune fin.....	1149	512
	Santos jaune bonne sorte....	1212	573
	Santos triage.....	1188	568
Arabie.....	Moka trié.....	1263	602
	Wynard nouveau.....	1236	504
Indes anglaises....	Wynard vieux.....	1156	530
	Mysore jaune vieux.....	1091	500
	Quillon.....	1368	533
Indes hollandaises..	Java préanger.....	1041	571
	Java jaune bonne sorte.....	1115	533
	Java Demerary gris.....	1316	558
	Java Menado.....	1085	573
Philippines.....	Manille vert.....	1263	549

Les densités extrêmes sont :

	Café vert.	Café grillé.
Maximum.....	1368	635
Minimum.....	1041	500

Les cafés verts manipulés par torréfaction partielle ont une densité intermédiaire entre celle des cafés verts et celle des cafés grillés.

La manipulation des cafés verts, objet d'une importante industrie en Hollande et en Angleterre, se pratique de la façon suivante : Les cafés avariés sont débarrassés par triage des fèves trop avariées, lavés avec soin pour enlever les sels solubles provenant de l'eau de mer, puis décolorés par l'eau de chaux ; ensuite on les lave de nouveau pour enlever la chaux et on les soumet à une dessiccation rapide dans une étuve chauffée et ventilée. On leur donne alors la nuance voulue, soit par une torréfaction légère, soit par une teinture avec des orangés azoïques. Ces matières colorantes sont faciles à déceler, en faisant macérer le café quelques

instants avec de l'alcool ordinaire, qui dissout facilement ces colorants.

On transforme également les cafés Santos verts en cafés oranges, imitant les Java préangers, par une torréfaction du même genre. Les bénéfices produits par cette opération sont certains, le cours des Santos étant actuellement de 72 à 75 francs les 50 kilogrammes et celui des Java préangers de 100 à 105 francs.

Des cafés Santos verts que nous avons manipulés au Laboratoire, en suivant cette méthode, nous ont donné des densités variant de 899 à 929. Un autre café, trouvé dans le commerce et coloré à l'orangé de β -naphtol avait une densité de 939.

Par conséquent, il y a lieu de suspecter de manipulation par grillage partiel les cafés ayant une densité inférieure à 1000.

La densité donne également d'utiles renseignements pour les cafés grillés et mouillés.

On sait que les cafés perdent, pendant la torréfaction, de 17 à 19 0/0 de leur poids, suivant l'âge et les sortes. Pour compenser cette perte, des industriels ont imaginé de faire reprendre au café son poids primitif par addition d'eau. Cette opération ne réussit pas avec l'eau ajoutée en nature; mais la condensation, dans les fèves chaudes, de vapeur d'eau qui se répartit dans toute la masse, donne d'excellents résultats. On peut arriver ainsi à faire reprendre au café plus de 20 0/0 d'eau, sans que celui-ci paraisse humide; seulement les fèves au lieu d'être dures et croquantes, deviennent élastiques et comme cornées sous la dent.

Les cafés grillés puis mouillés perdent une partie de leur eau à l'air; aussi, pour empêcher cette évaporation, les enrobe-t-on souvent avec un peu de glycérine, d'huile de palme ou même de vaseline. D'autre part un café torréfié exposé à l'air humide ne gagne au plus que 2 à 3 0/0 d'eau.

La densité de ces cafés est sensiblement plus forte que celle des cafés grillés. Dans des expériences que nous avons faites au Laboratoire, nous avons trouvé des chiffres variant de 650 à 770.

Nous devons faire remarquer que la densité d'un café trop grillé peut être beaucoup plus faible que la densité minimum indiquée précédemment: elle peut descendre jusqu'à 480 et même au-dessous. Le mouillage augmentant la densité, on obtient alors des chiffres normaux.

Le dosage de la proportion d'eau ajoutée au café peut se faire d'une manière très exacte en desséchant le café, pendant six heures, à l'étuve à 110°. Les cafés torréfiés ne perdent que 1 à 2 0/0 dans ces conditions; les cafés mouillés perdent en plus.

la quantité d'eau ajoutée. La dessiccation dans le vide est insuffisante pour chasser la totalité de l'eau.

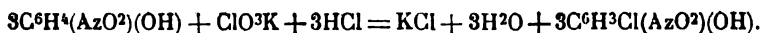
Dernièrement, on a essayé de condenser les produits qui s'échappent pendant la torréfaction du café pour les réintégrer ensuite dans les grains. Sur les 19 0/0 que donnent en moyenne les cafés courants, il faut éliminer les quatre à cinq premiers pour cent que l'on nomme *sève à chlorophylle* et l'huile qui surnage le liquide. Le liquide restant renferme de la caféine, des amines, des sels ammoniacaux, des bases âcres qui se rapprochent de la série pyridique et des acides de la série grasse. Nous avons commencé du reste l'étude de ces produits. On mouille le café encore chaud avec ce liquide et on lui restitue ainsi 14 à 15 0/0 du poids perdu. Nous avons trouvé à ce café les caractères ordinaires des cafés mouillés, dont il ne diffère que par un goût âcre et une odeur peu agréable. Nous continuons ce travail et nous espérons exposer prochainement à la Société la fin de nos recherches.

Fait au laboratoire municipal, le 25 février 1887.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Dérivés des paranitrophénols chlorés ; A. KOLLBEPP (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 334, p. 1-35). — *O.-chloro-p.-nitrophénol* $C^6H^3Cl(OH)(AzO^2)$. — Le meilleur procédé de préparation consiste à faire réagir sur le nitrophénol un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique, suivant l'équation



Le nitrophénol, récemment cristallisé et sec, est placé dans un ballon avec la quantité convenable d'acide chlorhydrique ; on chauffe au bain-marie, et on laisse alors tomber peu à peu le chlorate dissous dans l'eau. Le nitrophénol chloré se dépose, par le refroidissement, en longues aiguilles fusibles à 110°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

O.-chloro-p.-amidophénol $C^6H^3Cl(OH)(AzH^2)$. — On l'obtient en réduisant le précédent par l'étain et l'acide chlorhydrique, d'après

les méthodes ordinaires. Il cristallise en aiguilles fusibles à 153°, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate* $C^6H^6AzClO \cdot HCl$ se présente en lamelles rhombiques.

Le *sulfate* $(C^6H^6AzClO)^2SO^4H^2 + 2H^2O$ forme des houppes blanches et brillantes.

L'*oxalate* $(C^6H^6AzClO)^2C^2H^2O^4 + 3,5 H^2O$ cristallise en aiguilles blanches.

Le *tartrate* $(C^6H^6AzClO)C^4H^6O^6$ forme des cristaux clinorhombiques.

Dichloro-p.-nitrophénol $C^6H^2Cl^2(AzO^2)(OH)$. — On opère comme pour le dérivé monochloré, en employant une proportion double de chlorate de potassium. On obtient finalement des aiguilles fusibles à 125°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'acide acétique, l'éther, le chloroforme. Chauffé au-dessus de son point de fusion, ce corps se convertit en dichloroquinone, avec dégagement d'azote et de bioxyde d'azote.

Le *sel de potassium* $C^6H^2Cl^2(AzO^2)OK + H^2O$ cristallise en aiguilles orangées.

Le *sel de cadmium* $[C^6H^2Cl^2(AzO^2)O]^2Cd + 3,5 H^2O$ forme de belles aiguilles jaunes.

Le *sel de cuivre* $[C^6H^2Cl^2(AzO^2)O]^2Cu + 5H^2O$ se présente en fines aiguilles verdâtres.

Dichloro-p.-amidophénol $C^6H^2Cl^2(OH)(AzH^2)$. — On le prépare en réduisant le composé précédent par l'étain et l'acide chlorhydrique. Il cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 167°, solubles dans l'éther, l'alcool, la benzine.

Le *chlorhydrate* $C^6H^2Cl^2AzO \cdot HCl$ forme des aiguilles brillantes solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Le *bromhydrate* $C^6H^2Cl^2AzO \cdot HBr$ cristallise en lamelles hexagonales.

L'*oxalate* $(C^6H^2Cl^2AzO)^2C^2H^2O^4$ se présente en aiguilles blanches.

Le *nitrate* $C^6H^2Cl^2AzO \cdot AzO^3H$ forme des lamelles orthorhombiques violettes, solubles dans l'eau bouillante, et fusibles avec décomposition à 110°.

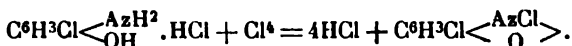
Trichloronitrophénol. — Les essais de préparation du trichloronitrophénol par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique n'ont fourni que du dichloronitrophénol mélangé de chloranile.

Monochloroquinone $C^6H^3ClO^2$. — Elle prend naissance par l'action du dichromate de potassium sur une solution sulfurique de sulfate de chloramidophénol, et cristallise en aiguilles jaunes,

fusibles à 57°, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le chloroforme.

Dichloroquinone $C^6H^2Cl^2O^2$. — Même préparation au moyen du sulfate de dichloramidophénol. Aiguilles jaunes fusibles à 120°, solubles dans l'éther, le chloroforme, l'eau bouillante.

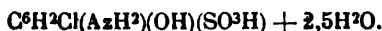
Monochloroquinonechlorimide $C^6H^3Cl < \begin{smallmatrix} AzCl \\ O \end{smallmatrix} >$. — On l'obtient par le procédé de Schmitt et Andresen (action du chlorure de chaux sur les chlorhydrates d'amidophénols) suivant l'équation



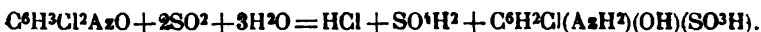
La chloroquinonechlorimide cristallise en longues aiguilles jaunes et brillantes, qui fondent à 87° et se décomposent à 110°.

Dichloroquinonechlorimide $C^6H^2Cl^2AzO$. — On la prépare au moyen du chlorure de chaux et du chlorhydrate de dichloramidophénol. Elle forme des lamelles jaunes, fusibles à 67-68°.

Acide chloramidophénolsulfonique



On prépare ce composé en traitant par un courant rapide d'acide sulfureux la chloroquinonechlorimide en suspension dans l'eau; la réaction est la suivante



Il cristallise dans l'eau bouillante en prismes renfermant $2,5H^2O$, et dans l'alcool à 80° en aiguilles anhydres. Il commence à brunir à 250° et ne se décompose qu'à haute température.

L'acide chloramidophénolsulfonique réduit le nitrate d'argent et la liqueur de Fehling.

Le sel de cuivre $[C^6H^2Cl(AzH^2)(OH)SO^3]^2Cu$ forme de petites aiguilles jaune brun, insolubles dans l'eau froide.

Le sel de zinc $[C^6H^2Cl(AzH^2)(OH)SO^3]^2Zn$ forme des prismes blancs du système orthorhombique.

Le sel de nickel $[C^6H^2Cl(AzH^2)(OH)SO^3]^2Ni$ est une poudre cristalline extrêmement peu soluble dans l'eau.

On a tenté de préparer un acide dichloramidophénolsulfonique en traitant la dichloroquinonechlorimide en suspension dans l'eau par un courant d'acide sulfureux : il n'y a pas de réaction dans ces conditions. Mais le bisulfite de sodium transforme la dichloroquinonechlorimide en acide chloramidophénolsulfonique; il se produit en même temps une faible quantité d'un autre corps, qui cristallise en aiguilles d'un jaune citron, fusibles à 145°, et dont la formule n'a pu être établie, faute de matière.

Acide chlorodiazophénolsulfonique $C^6H^2ClAz^2SO^4 + 3H^2O$. — Ce composé prend naissance par l'action de l'acide azoteux sur l'acide chloramidophénolsulfonique en solution dans l'alcool à 95 0/0, à la température de -10° . Il est extrêmement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, l'éther, et dans les acides minéraux. Il brunit à 130° et se décompose à 170° .

Le sel d'argent $C^6H^2ClAz^2SO^4Ag + 2H^2O$ cristallise en lamelles hexagonales.

Le sel de baryum $(C^6H^2ClAz^2SO^4)^2Ba + 7,5H^2O$ se présente en aiguilles jaunes et brillantes.

P.-diazochlorobromophénol $C^6H^2ClBrAz^2O$. — Ce composé se produit lorsqu'on traite avec précaution l'acide chlorodiazophénolsulfonique par l'eau de brome. Il cristallise en aiguilles rougeâtres, peu solubles dans l'éther chaud, la benzine, le chloroforme, très solubles dans l'alcool bouillant. Il détone à 150° .

Le chlorhydrate $C^6H^2ClBrAz^2O.HCl$ forme des aiguilles blanches, qui se dissocient par l'eau, et même par l'humidité de l'air.

Le chloroplatinate $(C^6H^2ClBrAz^2O.HCl)^2PtCl^4$ forme de belles houppes jaunes, qui se décomposent par l'eau. AD. F.

Sur les produits de la nitration de l'acide xylènesulfonique 1.3.4.; Ad. CLAUS et E. SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1418). — L'acide nitrométaxylèneparasulfonique, $C^6H^2.(CH^3)_{(1)}.(CH^3)_{(3)}.(AzO^2)_{(6)}.(SO^3H)_{(4)}$, déjà étudié par Harmsen (t. 36, p. 93) et par Limpricht (t. 46, p. 18), qu'on peut obtenir soit en nitrant l'acide xylènesulfonique 1.3.4, soit en préparant le dérivé sulfoné du nitroxylène 1.3.4, n'est pas le seul produit de la nitration de l'acide xylènesulfonique; on peut aussi obtenir un acide nitré dans la position 2 et un autre, en très faible quantité, il est vrai, nitré dans la position 5 (ces deux acides seront désignés par les dénominations : acide 2, acide 5); il suffit pour cela d'introduire l'acide xylènesulfonique par petites portions dans trois fois son poids d'acide azotique fumant, refroidi par de la glace. Le produit de la réaction, laissé au froid pendant quelques jours, laisse déposer l'acide de Harmsen sous la forme de grandes aiguilles, qui fondent à 132° (non corr.) après une cristallisation. Pour séparer les trois isomères qui restent dans l'eau mère, on évapore après addition d'eau pour chasser l'excès d'acide azotique, et on neutralise par le carbonate de baryum. Le sel de baryum de l'acide 2, très peu soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, se sépare de la solution bouillante par le refroidissement (qui ne doit pas être trop énergique) sous la forme de lamelles

brillantes qui ne peuvent être confondues avec les aiguilles du sel de baryum de l'acide 6, beaucoup plus solubles; le sel de l'acide 5, qui est le plus soluble, se dépose des dernières eaux mères sous la forme d'une poudre cristalline.

Les auteurs ont étudié les dérivés suivants de l'acide 6, déjà connu :

Le sel de cuivre $[C^6H^3.(CH^3)_{(1.3)}.(AzO^2)_{(6)}.(SO^3)_{(4)}]^2Cu + 6H^2O$ cristallise en lamelles transparentes, *vertes*, très solubles dans l'eau, perdant leur eau de cristallisation à 110°.

Le sel d'argent, très soluble dans l'eau chaude, cristallise en fines aiguilles contenant 1 molécule d'eau.

La sulfamide fond à 187° (non corr.) et non à 179°, comme l'indique Limpricht.

L'acide 2 $C^6H^3.(CH^3)_{(1.3)}.(AzO^2)_{(2)}.(SO^3H)_{(4)}$, très soluble dans l'eau, cristallise de ses solutions très concentrées sous la forme de petites lamelles incolores, contenant 1 molécule d'eau, qu'elles perdent partiellement dans l'air sec et complètement à 100°. L'acide sec fond à 144°; il est très soluble dans l'acide azotique, beaucoup plus que l'acide 6, moins soluble dans l'acide sulfurique, qui le laisse déposer sous la forme de lamelles anhydres. Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther anhydre pur, et le chloroforme. Ses sels sont moins solubles dans l'eau que ceux de l'acide 6.

Le sel de potassium, qui contient $0,5H^2O$, cristallise en lamelles incolores; le sel de sodium contient H^2O ; les lamelles qu'il fournit sont plus grandes que les précédentes; il est assez soluble dans l'eau froide.

Le sel de baryum cristallise sans eau en grandes lames, peu solubles dans l'eau bouillante; il en est de même des sels de calcium et de plomb.

Le sel de cuivre cristallise en lames bleues, solubles dans l'eau chaude, contenant $2H^2O$.

Le sel d'argent, l'un des sels les plus solubles de cet acide, cristallise en lamelles blanches, contenant $0,5H^2O$.

Le chlorure cristallise en beaux prismes, fond à 96° (non corr.); il est soluble dans l'éther. L'amide cristallise en aiguilles incolores, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 172° (non corr.).

L'acide 5, $C^6H^3.(CH^3)_{(1.3)}.(AzO^2)_{(5)}.(SO^3H)_{(4)}$, très soluble dans l'eau, cristallise dans l'acide azotique sous la forme de lamelles déliquescentes, fondant à 95-100° (non corr.). Ses sels sont très

solubles et cristallisent moins bien que ceux de ses isomères.

Le *sel de potassium*, très soluble dans l'eau, cristallise en lamelles ne contenant pas d'eau; le *sel de sodium* est encore plus soluble, contient 1 molécule d'eau et cristallise en petites aiguilles, ainsi que le *sel de baryum* qui contient $1,5\text{H}_2\text{O}$.

Le *sel de calcium* renferme $6\text{H}_2\text{O}$, ainsi que le *sel de cuivre*; le *sel de plomb* contient H_2O , ainsi que le *sel d'argent*; ils sont très solubles.

Le *chlorure* cristallise en lamelles incolores, fusibles à 97° (non corr.), très solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, la benzine, etc., plus facilement décomposables par ébullition avec l'eau que ses isomères. L'*amide* cristallise en petites aiguilles incolores, fusibles à 108° (non corr.), très solubles dans l'éther, l'alcool, etc.

L'*acide dinitroxylènesulfonique*



déjà décrit par Limpricht (*loc. cit.*), s'obtient plus rapidement que ne l'indique cet auteur en traitant l'acide métaxylène-p.-sulfonique par un mélange de deux fois son poids d'acide azotique fumant et trois fois son poids d'acide sulfurique. Le produit de la réaction contient une certaine quantité de *trinitroxylène*, fusible à 176° (non corr.), identique avec le dérivé trinitré qu'on obtient en partant du métaxylène et qu'on peut facilement séparer en versant la masse dans l'eau. L'acide dinitroxylènesulfonique 6.2, dont la formule est donnée plus haut, est déliquescant et fond lorsqu'on prend à la main le vase qui le contient. Son *sel de baryum* contient tantôt $3\text{H}_2\text{O}$, tantôt $2\text{H}_2\text{O}$; le *sel de sodium* contient H_2O ; le *sel de calcium*, $3,5\text{H}_2\text{O}$; le *sel de cuivre* $2,5\text{H}_2\text{O}$.

A côté de cet acide dinitré, on en obtient un autre en chauffant au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, 1 partie d'acide xylènesulfonique dissous dans 1 ou 2 parties d'acide acétique cristallisable, avec un mélange de 1 partie d'acide azotique fumant, 1 partie d'acide sulfurique fumant, et $1/3$ de partie d'anhydride phosphorique. Ce second acide dinitré est le dérivé 6.5, car on l'obtient en nitrant directement au moyen des acides azotique et sulfurique, soit l'acide mononitré 6, soit l'acide 5. On sépare les deux acides en les transformant en sels de baryum ou de plomb; les sels de l'acide 6.5 sont beaucoup plus solubles.

L'acide libre est très soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles microscopiques, fusibles à $60-70^\circ$. Le *sel de potassium* est anhydre;

le sel de sodium contient H^2O ; le sel de baryum cristallise, par refroidissement de ses solutions concentrées, sous la forme de groupes d'aiguilles incolores, contenant $0,5\text{H}^2\text{O}$, et, par évaporation lente, en groupes de prismes étoilés, contenant $2,5\text{H}^2\text{O}$. Le sel de calcium contient $5\text{H}^2\text{O}$, le sel de plomb $4,5\text{H}^2\text{O}$, le sel de cuivre $4\text{H}^2\text{O}$. Le chlorure, soluble dans l'éther et le chloroforme, est une masse confusément cristalline, tandis que son isomère (6.2) est bien cristallisé ; il fond à $117-118^\circ$ (non corr.). L'amide cristallise dans l'alcool en petites aiguilles incolores, fusibles à 158° (non corr.).

Les auteurs n'ont pu obtenir le troisième acide dinitré théoriquement possible, $\text{C}^6\text{H} \cdot (\text{CH}_3)_{(1.3)} \cdot (\text{AzO}^3)_{(2.5)} \cdot (\text{SO}^3\text{H})_{(4)}$. A. FB.

Sur la formation d'ortho- et de para-nitraniline au moyen des nitrophénols correspondants ; V. MERZ et C. RIS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1749). — En chauffant à une température élevée de l'orthonitrophénol avec de l'ammoniaque, il se forme de l'orthonitraniline. L'opération peut être exécutée dans un autoclave en fer. En revanche, il faut s'abstenir de mettre des objets en cuivre ou en zinc en contact avec la liqueur.

Les proportions les plus favorables à employer sont les suivantes : 12 grammes d'o.-nitrophénol, 20 centimètres cubes d'ammoniaque à 35 0/0, chauffés pendant 16 heures à $160-170^\circ$. On reprend par l'eau bouillante, on filtre et on abandonne à la cristallisation. Le rendement atteint 67 0/0 du rendement théorique.

L'ammoniaque agit d'une manière analogue sur le p.-nitrophénol. Dans ce cas, la réaction est moins complète.

Cette transformation présente dans l'orthosérie un intérêt beaucoup plus grand que dans la parasérie, la p.-nitraniline pouvant être préparée d'une manière plus avantageuse par d'autres procédés.

G. DE B.

Sur la méthylation de la m.-nitraniline ; W. STAEDEL et H. BAUER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1939). — *Bromhydrate de m.-nitraniline* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^3)(\text{AzH}^2 \cdot \text{HBr})$. — On ajoute de la m.-nitraniline finement pulvérisée à 1 molécule d'acide bromhydrique à 45 0/0 : le produit se dissout et, par le refroidissement, il se sépare des lamelles brillantes formées par le bromhydrate. On filtre à la trompe, et on dessèche sur des plaques poreuses. Ce sel est soluble dans l'eau qui le scinde à chaud en base et en acide.

Méthylation du bromhydrate. — Elle s'effectue très facilement

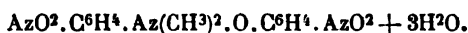
en chauffant au bain-marie pendant 8-10 heures 1 molécule de bromhydrate, avec un peu plus de 3 molécules d'alcool méthylique. On traite le produit à chaud par l'acide bromhydrique étendu; on laisse refroidir et on filtre. Les cristaux qui se déposent sont constitués par le bromure de l'ammonium quaternaire. Les eaux mères, précipitées par l'ammoniaque, fournissent la *m.-nitro-diméthylaniline*, qui a pris naissance en même temps que l'ammonium quaternaire. Le bromure de triméthylmétanitrophénylammonium $C^6H^4(AzO^2)[Az(CH^3)^3Br]$ est peu soluble dans l'eau; il cristallise en prismes incolores; le chlorure d'argent le transforme en chlorure ammonique quaternaire, corps doué de propriétés analogues à celles du chlorure.

L'oxyde d'argent, fraîchement précipité, fournit l'hydrate d'ammonium correspondant; la solution aqueuse de ce produit se décompose par l'ébullition en fournissant de la métanitro-diméthylaniline, volatile avec la vapeur d'eau et une petite quantité de triméthylamine et de métanitrophénol.

Métanitro-diméthylaniline $C^6H^4.AzO^2.Az(CH^3)^3$. — Le meilleur procédé pour obtenir ce corps à l'état pur, consiste à chauffer, pendant 2 heures, à 150° , l'hydrate d'ammonium quaternaire avec de l'eau. On obtient ainsi de magnifiques cristaux rouges, solubles dans l'éther et dans la benzine.

Méta-amidodiméthylaniline. — Le corps précédent est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique. Le chlorostannate obtenu est soluble; en éliminant l'étain par l'hydrogène sulfuré, on obtient de beaux cristaux du chlorhydrate. La *base libre* est liquide, ne se solidifie pas à 20° , et bout à 258° . Son *dérivé acétylé* $C^6H^4.Az(CH^3)^3.AzH.C^2H^3O$ cristallise dans l'alcool étendu en belles aiguilles, fusibles à 87° .

M.-nitrophénate de triméthyl.-m.-nitrophénylammonium



Obtenu par combinaison directe des deux composants, il se présente sous la forme de belles aiguilles orangées, solubles dans l'eau sans décomposition, et fusibles à 62° . G. DE B.

Sur la déméthylation des amines aromatiques tertiaires; W. STAEBEL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1947). — On sait que le chlorure d'acétyle est sans action sur les bases aromatiques tertiaires. En mélangeant, par exemple, du chlorure d'acétyle avec de la diméthylaniline, on n'observe pas d'élévation de température. En revanche, le bromure d'acétyle agit énergi-

quement sur les bases tertiaires, ainsi que le prouvent les expériences suivantes :

Action du bromure d'acétyle sur la diméthylaniline. — En mélangeant le bromure d'acétyle (1 p.) avec 2 parties de diméthylaniline, la température s'élève jusque vers 70° et le liquide se prend en cristaux par le refroidissement. En traitant par l'éther, on enlève de la méthylacétanilide $C^6H^5AzCH^3.C^2H^3O$, fusible à 101°. Une partie du produit de la réaction se dissout dans l'eau; c'est du bromure de triméthylphénylammonium $C^6H^5Az.(CH^3)^3Br$.

Action du bromure d'acétyle sur la diméthylaniline métachlorée. — En opérant comme pour la diméthylaniline, on isole par l'eau du bromure de chlorophényl-triméthylammonium $C^6H^5(Cl)[Az(CH^3)^3Br]$ et de la méthylacétanilide métachlorée fusible à 92°5 et bouillant à 245°.

Action du bromure d'acétyle sur la diéthylaniline. — Dans ce cas le groupe éthyle est éliminé tout comme le méthyle, et on obtient d'un côté de l'éthylacétanilide fusible à 54°5 et, de l'autre, du bromure de méthylphénylammonium.

G. DE. B.

Sur les dérivés azoïques; W. STAEDEL et H. BAUER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1952). — *Préparation de la diazo-amidobenzine* $C^6H^5-Az=Az-AzH.C^6H^5$. — On dissout 50 parties d'aniline dans 1,500 parties d'eau additionnée de 15 parties d'acide sulfurique. On ajoute ensuite à la liqueur une dissolution renfermant 18 parties de nitrite de sodium en maintenant la température entre 25° et 35°. On filtre au bout d'une demi-heure et on lave le précipité à l'eau froide. Par dessiccation à la température ordinaire, on obtient 95-98 0/0 du rendement théorique en diazo-amidobenzine pure.

Préparation de l'amido-azobenzine $C^6H^5-Az=Az-C^6H^5-AzH^3$. — On dissout le corps précédent, encore humide, dans 2-3 fois son poids d'aniline, on ajoute 1/10 de son poids de chlorhydrate d'aniline et on chauffe pendant une heure à 40°. On laisse reposer pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire; on ajoute la quantité d'acide chlorhydrique calculée de façon à ne saturer que l'aniline : l'amido-azobenzine se dépose alors à l'état libre. Si on emploie un excès d'acide chlorhydrique, il se sépare, par le refroidissement de la liqueur, des cristaux de chlorhydrate d'amido-azobenzine.

On peut également obtenir plus simplement l'amido-azobenzine en opérant de la manière suivante :

On dissout 1 molécule de chlorhydrate d'aniline dans 5 à 6 mo-

lécules d'aniline ; on ajoute alors, en maintenant la température entre 30 et 40°, une dissolution concentrée d'un peu moins d'une molécule de nitrite de sodium. On chauffe pendant une ou deux heures à 40° et on abandonne le mélange pendant deux heures à la température ordinaire. On sature par un excès d'acide chlorhydrique. La température s'élève jusque vers 70°, et, par le refroidissement, le chlorhydrate d'amido-azobenzine se sépare en quantité théorique (1).

L'auteur a appliqué cette méthode aux réactions suivantes :

Méta-nitrophényl-azodiméthylaniline



A un mélange de 10 parties de diméthylaniline, 11,3 parties de m.-nitraniline et 4,5 parties d'acide sulfurique concentré et 600-700 grammes d'eau, on ajoute, à la température de 27°, une dissolution de 7 parties de nitrite de sodium dans 70 parties d'eau. Au bout d'une demi-heure, on filtre, on lave et on dessèche. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient de belles lamelles rouges, brillantes, fusibles à 159-160.

Le sulfure d'ammonium le réduit en le transformant en para-amidodiméthylaniline et en m.-nitraniline. Le zinc et l'acide chlorhydrique donnent une réduction plus complète en fournissant, à côté d'amidodiméthylaniline, de la m.-phénylènediamine.

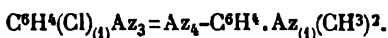
En oxydant par le permanganate de potassium un mélange de m.-phénylènediamine et de p.-amidodiméthylaniline, on obtient une matière colorante bleue, qui teint la soie et le coton non mordancé en nuances rappelant le bleu méthylène.

(1) Le procédé proposé par l'auteur, pour la préparation de la diazo-amidobenzine, peut être exprimé quantitativement par l'équation suivante :

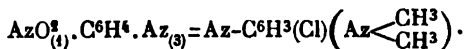


Ce procédé est connu et employé depuis longtemps dans l'industrie des matières colorantes. Le plus souvent toutefois, comme c'est en définitive l'amido-azobenzine qu'on cherche à obtenir, on prépare ce dernier corps comme l'indique l'auteur, directement par l'aniline, l'acide chlorhydrique et le nitrite de sodium. Le tour de main, qui a été tenu secret pendant quelques années par les fabricants de couleurs, consiste uniquement dans l'emploi d'un dissolvant de la diazo-amidobenzine (ou en général du dérivé diazo-amidé, car le procédé s'applique aux toluidines et aux homologues supérieurs) pour effectuer facilement la transposition en dérivé amido-azoïque ; on a employé d'abord l'alcool, qui présente le désavantage d'agir sur la diazo-amidobenzine en donnant des produits de décomposition, puis la benzine qu'il est assez difficile d'éliminer sans perte, et finalement l'alcaloïde employé pour la production du dérivé diazo-amidé.

Voir à ce sujet le mémoire de Nœlting (*Bull.*, t. 43, p. 141). G. DE S.

Métachlorophénylazodiméthylaniline

On obtient ce produit au moyen d'un mélange de m.-chloraniline et de diméthylaniline, comme il a été dit ci-dessus. Il cristallise en belles lamelles jaunes, fusibles à 98°.

Métanitrophénylazométachlorodiméthylaniline

Obtenu au moyen de m.-chlorodiméthylaniline et de m.-nitraniline, il cristallise dans l'alcool en lamelles orangées, fusibles à 155-156°. Réduit par le zinc et un acide, ce corps fournit un mélange de bases qui, oxydé par le permanganate, donne une magnifique matière colorante bleue, analogue au bleu de méthylène.

G. DE B.

Recherches sur les produits bromés et nitrés par substitution directe des corps azoïques; J. V. JANOWSKY et L. ERB (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2155). — *Bromazobenzines*. — En traitant à une douce chaleur une solution acétique d'azobenzine par la quantité théorique de brome, on voit se déposer des cristaux constituant un mélange de divers dérivés bromés.

Par lavage à l'alcool froid et cristallisation dans l'alcool bouillant, on obtient d'abord des lamelles d'un jaune d'or, fusibles à 187°, ayant pour formule $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} = \text{Az}_{(1)}\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}_{(2)}$. Ce composé est lentement détruit par l'étain et l'acide chlorhydrique, avec formation d'aniline et d'ortho-amidobromobenzine, fusible à 29-30°.

Les eaux mères alcooliques renferment deux autres dérivés bromés que l'on peut séparer par des cristallisations fractionnées dans l'alcool à 80-82 0/0. Le moins soluble fond à 85°, et cristallise dans l'alcool, l'acétone et l'éther en aiguilles d'un jaune d'or. Sa formule est $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} = \text{Az}_{(1)}\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}_{(4)}$, car, traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se dédouble en aniline et parabromaniline, fusible à 63°.

Le troisième dérivé bromé se présente en grandes lamelles orangées, fusibles à 53-55°, ayant pour formule $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} = \text{Az}_{(1)}\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}_{(3)}$. Il se dédouble, en effet, par les réducteurs, en aniline et métabromaniline, fusible vers 17°.

Orthonitro- et ortho-amido-azobenzine. — En nitrant l'azobenzine en solution acétique, on obtient l'orthonitro-azobenzine en cristaux

fusibles à 129°,9 (corr.), plus solubles dans l'alcool, l'éther et l'acétone que le dérivé para, fusible lui-même à 137°.

Tous les dérivés nitro-azoïques donnent, lorsqu'on les traite en solution alcoolique alcaline par le sulfhydrate d'ammonium, des colorations bleues, vertes ou violettes : l'orthonitro-azobenzine donne une coloration verte, la paranitro-azobenzine une coloration bleue, la trinitro-azobenzine $(\text{AzO}^2)_{(4)} \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}=\text{AzC}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)_{(2)}(\text{AzO}^2)_{(3 \text{ ou } 5)}$ une coloration verte, etc.

Une autre réaction caractéristique des corps nitro-azoïques est la suivante : traités en solution acétonique par quelques gouttes de potasse alcoolique, ils donnent des colorations violettes ou rouge brun.

AD. F.

Action de l'acide chlorhydrique concentré sur la nitroso-diméthylaniline ; R. MUEHLAU (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2010). — On chauffe graduellement 200 grammes de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, à 100-105°, avec 1 kilogramme d'acide chlorhydrique ($D=1,2$), on maintient la température pendant un quart d'heure, et on laisse refroidir ; au bout de vingt-quatre heures, il se dépose des cristaux incolores, qu'on redissout dans l'eau ; on précipite par l'ammoniaque, on filtre et on purifie la base par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi des prismes brillants, incolores, fusibles à 164°, constitués par la para-phénylène-diamine dichlorée. Cette base, oxydée par le dichromate de potassium et l'acide sulfurique, fournit de la dichloroquinone, fusible à 159°. La formule de structure de la p.-phénylènediamine dichlorée est donc $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzH}^2)_{(1)}(\text{AzH}^2)_{(4)}(\text{Cl})_{(2)}(\text{Cl})_{(5)}$; le chlorhydrate, oxydé par le chlorure de chaux, fournit la dichloro-

roquinone-dichlorimide $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^2 \begin{matrix} \swarrow \text{AzCl} \\ | \\ \searrow \text{AzCl} \end{matrix}$, qui cristallise dans l'éther en prismes incolores, fusibles à 134-135° en se sublimant.

La liqueur mère, d'où s'est déposé le chlorhydrate de p.-phénylènediamine dichlorée, traitée par la soude caustique, donne une huile brune, qu'on purifie par distillation dans le vide. Ce produit est constitué par la diméthylparaphénylènediamine. A côté de ce corps, on obtient une base se décomposant par la distillation sèche et qui est constituée par le dérivé dichloré de la p.-phénylènediamine diméthylée.

G. DE B.

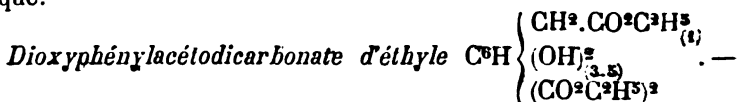
Acide paraphénolsulfonique ; S. ALLAIN - LE CANU (*C. R.*, 1886, t. 103, p. 385). — L'acide paraphénolsulfo-

nique $C^6H^4(OH).SO^3H$ cristallise en aiguilles incolores, hydratées et très déliquescentes.

Le dérivé monobromé contient 2 molécules d'eau et est très déliquescent. Il en est de même du dérivé dibromé. On ne peut substituer plus de deux atomes de brome.

P. A.

Synthèse de l'acide au moyen de l'acétone-dicarbonat d'éthyle; H. CORNELIUS et H. de PECHMANN (D. ch. G., t. 19, p. 1446). — Lorsqu'on fait agir le sodium sur l'acétone-dicarbonat d'éthyle, il se produit le dérivé sodé de l'éther de l'acide dioxypénylacétodicarbonique, par une série de condensations, dont les auteurs donnent la représentation théorique.



100 grammes d'acétone-dicarbonat d'éthyle pur, refroidi, additionnés de 21 grammes de sodium coupé en petits morceaux, sont chauffés peu à peu jusqu'à 120° au bain d'huile. Au bout de trois quarts d'heure, on chauffe rapidement à 145°; on ajoute 500 grammes d'alcool lorsque la masse est refroidie à 80°, on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète du produit de la réaction et on traite par l'acide sulfurique étendu. La solution alcoolique chaude est filtrée et additionnée d'eau jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler; elle se prend alors presque en masse fournissant un corps coloré en jaune plus ou moins foncé, qu'on purifie par lavage à l'alcool à 50 0/0 et cristallisation dans l'alcool chaud.

On obtient ainsi des aiguilles blanches, peu solubles dans l'alcool froid et la ligroïne, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans les alcalis, solubles à chaud dans les carbonates alcalins. Ce corps fond à 98°; à une température plus élevée, la majeure partie se décompose; une petite portion se sublime sans décomposition.

Acide dioxypénylacétique $C^6H^3.(CH^3.CO^2H)_{(1)}.(OH)_{(3.5)}^2$. — On ne peut saponifier l'éther précédent sans qu'il perde en même temps de l'acide carbonique pour donner l'acide dioxypénylacétique. Pour le préparer, on fait fondre l'éther avec cinq fois son poids de potasse caustique et une petite quantité d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'alcool. On traite la masse refroidie par l'acide sulfurique étendu et on épuise par l'éther; on obtient une masse huileuse qui cristallise en aiguilles groupées concentriquement. On purifie cet acide en passant par le sel de plomb; on l'obtient alors sous la forme de lames ou d'aiguilles fusibles à 54°, contenant

1 molécule d'eau, qu'elles perdent à 100° en se décomposant très légèrement.

L'acide dioxyphénylacétique est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans le chloroforme. Toutes ses réactions sont analogues à celles de l'orcine. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling; chauffé avec le chloroforme et la soude étendue, il donne la réaction de l'homofluorescéine; il se colore en violet par le chlorure ferrique.

Le sel de plomb, $(C^8H^7O^4)^2Pb + 2H^2O$, cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles blanches, perdant leur eau à 110°. Le sel d'argent cristallisé se colore à la lumière; il est soluble dans l'eau.

Orcine.—Soumis à la distillation sèche dans un courant d'acide carbonique, après avoir été séché dans le vide, le sel d'argent, dont il vient d'être question, fournit une masse huileuse qu'on dissout dans l'éther; après évaporation de l'éther, on dissout le résidu sirupeux dans l'eau de baryte, on sature la solution par l'acide carbonique et on épuise par l'éther. On obtient une masse gommeuse incolore qui ne tarde pas à cristalliser, et qui présente le point de fusion 56-57°, et toutes les propriétés de l'orcine. A. FB.

Contribution à l'étude des lactones; V. MEYER et F. MÜNCHMEYER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1706). — L'emploi général de la phénylhydrazine, concurremment avec l'hydroxylamine, comme réactif destiné à reconnaître les aldéhydes et les acétones, ne semble pas aux auteurs fondé sur des données expérimentales suffisantes. Il serait à désirer qu'on recherchât si d'autres composés oxygénés ne se combinent pas avec la phénylhydrazine aussi facilement que les aldéhydes et les acétones.

Certaines lactones présentent cette propriété. Si l'on chauffe au bain-marie pendant quelques heures, le phtalide avec la phénylhydrazine, on obtient un corps peu soluble dans l'éther, qu'on précipite, qu'on lave avec l'éther, et qu'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude ou l'alcool. Ce sont des aiguilles soyeuses, fusibles à 175°, de la formule $C^{14}H^{12}OAz^2$, formées d'après l'équation :



Sur le point de fusion de la phloroglucine; Ad. BAeyer (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2186). — On sait que les points de fusion donnés par les différents auteurs pour la phloroglucine diffèrent notablement. Barth et Schreder indiquent 206°, Tiemann et Will 209°; l'auteur a observé pour la phloroglucine synthétique, préparée au moyen de l'éther malonique, le point de fusion 249.

Les différences observées tiennent à la manière d'opérer. De la phloroglucine parfaitement pure, préparée au moyen de la maclurine par Herzig, fond à 218° si on la chauffe rapidement ; si, au contraire, on n'élève la température que très lentement, le même échantillon commence à fondre à 208°, probablement par suite de la formation des anhydrides découverts par Piccard.

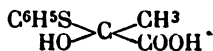
On doit admettre, comme point de fusion véritable de la phloroglucine, 217-219°.

AD. F.

Sur les combinaisons des aldéhydes et des acétones avec les mercaptans; E. BAUMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2803). — Ces combinaisons s'obtiennent en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans le mélange du mercaptan et de l'acétone sur lesquels on opère ; il y a élimination d'une molécule d'eau. Les réactions peuvent être très différentes, suivant que l'on refroidit les corps en présence, ou bien qu'on laisse la température s'élever. Ainsi le dithiophényldiméthylméthane (C^6H^5S)₂.C(CH₃)₂, obtenu par l'action du sulfhydrate de phényle sur l'acétone, avait été décrit comme un corps huileux non solidifiable et se décomposant à la distillation ; mais si l'on opère en ayant soin que la température ne s'élève pas au-dessus de 60°, on obtient le même produit chimiquement pur, donnant des cristaux bien définis, fusibles à 56°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, un peu moins solubles dans l'éther de pétrole, insolubles dans l'eau. Ce corps, chauffé en tubes scellés à 220°, se convertit en une huile brune, non solidifiable, bouillant de 190 à 275°, mélange de plusieurs corps possédant tous approximativement la composition du produit primitif.

CH. C.

Sur les combinaisons du mercaptan phénylique avec les acides acétoniques; R. ESCALES et E. BAUMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1787). — I. *Sulfhydrate de phényle et acide pyruvique*. — Un mélange à molécules égales des deux corps s'échauffe promptement et beaucoup, et un produit d'addition prend naissance ; c'est l'acide sulfophénylpyruvique



Ce corps fond à 87° et se modifie très facilement.

Acide α-disulfophénylpropionique. — Il se forme quand on sature de gaz chlorhydrique sec, à la température du bain-marie, le produit d'addition ci-dessus, ou encore lorsqu'on fait passer du gaz chlorhydrique sec dans un mélange de 3 molécules de mercaptan

phénylique et de 2 molécules d'acide pyruvique. La réaction est terminée après un quart d'heure de chauffe. Le produit est, après refroidissement, dissous dans une lessive de soude, et cette solution sodique, neutralisée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer un précipité cristallin qu'on reprend par l'éther de pétrole; après quelques cristallisations on obtient des aiguilles cristallines très nettes.

La transformation de l'acide sulfophénylpyruvique en acide α -disulfophénylpropionique s'effectue aussi sans le secours de l'acide chlorhydrique, et en chauffant le premier à la température du bain-marie pendant plusieurs heures; mais la transformation n'est pas complète.

L'acide α -disulfophénylpropionique $\text{CH}^3\text{C}(\text{C}^6\text{H}^5\text{S})_2\text{CO}^2\text{H}$ est en petites aiguilles étoilées, fusibles à 116-117°; il est insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il se décompose en mercaptan et en un produit incristallisable.

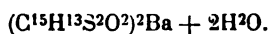
En présence de l'acide sulfurique concentré, il produit une couleur violette qui disparaît par l'addition d'eau.

Les sels alcalins de l'acide disulfophénylpropionique sont facilement solubles dans l'eau, insolubles dans les alcalis concentrés.

Les autres sels sont peu ou ne sont pas solubles.

Le sel de sodium $\text{C}^{15}\text{H}^{13}\text{S}_2\text{O}^2\text{Na}$ cristallise de ses solutions en feuilles cristallines.

Le sel de baryum cristallise avec 2 molécules d'eau



L'éther éthylique et le chlorure ne sont pas distillables sans décomposition. Avec le dernier on obtient une amide $\text{C}^{15}\text{H}^{13}\text{S}_2\text{OAZH}^2$ cristallisée en petites aiguilles ou en prismes fondant à 92-93°.

II. Mercaptan phénylique et acide benzoylformique. — Ces deux corps forment un produit d'addition $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{S} \\ \text{HO} > \text{C} < \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{COOH} \end{array}$ qui, traité par le gaz chlorhydrique sec, se transforme en acide di-sulfophénylphénylacétique $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{S} \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{S} > \text{C} < \text{CO}^2\text{H} \end{array}$. La préparation et la purification de ce corps sont analogues à celles de l'acide disulfophénylpropionique décrit plus haut.

L'acide disulfophénylphénylacétique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique; il cristallise de ses solutions dans la benzine avec 1/2 molécule de benzine de cristallisation, qu'il perd à 100°. Il fond à 143° et se décompose à une température plus élevée.

Son sel de potassium $C^{20}H^{15}S^2O^2K + 1,5H^2O$ cristallise avec 1,5 molécule d'eau qu'il perd à 100° ; il est soluble dans l'eau. Les autres sels sont insolubles dans ce solvant.

III. *Mercaptan phénylique et éther acétylacétique.* — Ces deux corps ne forment pas de produit d'addition.

Éther de l'acide β -disulfophénylbutyrique



On fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans un mélange de 2 molécules de mercaptan phénylique et 1 molécule d'éther acétylacétique, puis on chauffe légèrement pendant quelques minutes. Il se forme un produit cristallin qui est l'éther. On remarque que, si l'on chauffe assez longtemps à 100° le mélange d'éther et de mercaptan, la solidification est moins complète par refroidissement et se fait plus lentement.

Cela tient à ce qu'il se forme à la longue un isomère liquide de l'éther cristallisé.

L'éther de l'acide β -disulfophénylbutyrique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, la benzine, la chloroforme; il cristallise de sa solution alcoolique en aiguilles nacrées fusibles à $57-58^\circ$. Il n'est pas distillable, même dans un courant de vapeur d'eau. Avec l'acide sulfurique, il donne une belle coloration rouge cerise.

Par hydratation, il donne, en perdant de l'alcool et 1 molécule de mercaptan phénylique, l'acide β -sulfophénylcrotonique



suivant la réaction



Préparation. — 10 parties d'éther β -disulfophénylbutyrique sont dissoutes dans 50 parties d'alcool au bain-marie, puis additionnées de 50 parties d'une solution de soude étendue (10 0/0 NaOH). On chauffe jusqu'au moment où une prise d'essai du liquide, portée dans l'eau froide, ne donne plus d'huile. A ce moment on laisse refroidir, et la masse solide est purifiée par des cristallisations successives.

L'acide β -sulfophénylcrotonique cristallise dans l'alcool en grandes tables; il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans la benzine, le pétrole. Il fond à $176-177^\circ$ et se décompose au-dessus de cette température, en dégageant de l'acide carbonique et en produisant une huile bouillant à $206-210^\circ$, qui est le sulfophénylpropylène $C^6H^5S-C^3H^5$.

Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau et cristallisent bien. On a fait aussi les sels de baryum, de mercure et d'argent.

IV. *Mercaptan phénylique et acide lévulique.* — Il ne se fait pas de produit d'addition.

Acide γ -disulfophénylvalérianique $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5\text{S} \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{S} \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$
 - On le prépare en saturant d'acide chlorhydrique sec un mélange d'acide lévulique et de mercaptan ; le mode opératoire est le même que dans le cas de l'éther acétylacétique.

Cet acide est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, insoluble dans l'eau ; il cristallise en grands prismes brillants, fondant à 68-69° et se décompose à une température plus élevée.

L'auteur a préparé les sels de sodium, de baryum et d'argent ; ils sont bien cristallisés.

P. C.

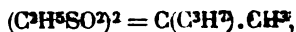
Sur les disulfones ; E. BAUMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2806). — Otto a donné ce nom à des corps renfermant deux fois le groupe monovalent SO^2R lié directement au carbone ; on peut les obtenir en oxydant par une solution de permanganate à 5 0/0 les combinaisons dont il a été question dans la communication précédente.

Les disulfones connues renferment toutes les deux groupes SO^2R liés au même atome de carbone. On peut les diviser en trois classes dont nous étudierons successivement quelques représentants.

1° *Disulfones* $(\text{RSO}^2)^2 = \text{C} = \text{R}^2$. — Le *diéthylsulfonyldiméthylméthane* $(\text{C}^2\text{H}^5\text{SO}^2)^2\text{C} \cdot (\text{CH}^3)^2$ s'obtient en oxydant le dithio-éthylé-diméthylméthane. Il est bon d'aciduler légèrement la solution de permanganate, en ajoutant de temps en temps quelques gouttes d'acide acétique ou d'acide sulfurique. Lorsque le permanganate ne se décolore plus, on filtre, on évapore la solution à moitié de son volume, et par refroidissement, on obtient des prismes épais, peu solubles à froid dans l'alcool, mais se dissolvant bien à chaud. Ce composé fond à 130-131° et distille vers 300°, en éprouvant une décomposition partielle.

Les acides sulfurique et azotique, le brome, les alcalis caustiques le laissent inaltéré ; l'addition subséquente d'eau le précipite de ses solutions acides.

Le *diéthylsulfonylpropylméthylméthane*



se produit par l'oxydation du composé résultant de l'action du mercaptan sur l'acétone $\text{C}^3\text{H}^7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$. Les rendements sont moins

bons que dans le cas précédent : on obtient un corps en longues aiguilles, fusibles à 56°.

Par oxydation du dithiophényldiméthylméthane, on obtient une disulfone en petits cristaux, fusibles à 97°, presque insolubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'éther ou le chloroforme.

Dans l'action du mercaptan éthylique sur l'éther acétylacétique, on obtient l'éther β -dithio-éthylbutyrique, qui, soumis à l'oxydation, donne l'éther β -diéthylsulfonebutyrique



presque insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; il fond à 63°.

Ce corps est soluble dans les alcalis qui peuvent le saponifier; on obtient un acide soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais non cristallisable.

2° *Disulfones* $\text{H}^2\text{C}(\text{SO}^2\text{R})^2$. — Le diéthylsulfoneméthane $\text{CH}^2(\text{SO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$ se prépare en oxydant l'éther orthothioformique par une solution de permanganate faiblement acide.

On épuise par l'éther, et l'on obtient par évaporation une masse solide, très soluble dans l'eau, qui l'abandonne en belles feuilles brillantes, fusibles à 104°.

Le diéthylsulfoneméthane est peu soluble dans l'éther, mais se dissout facilement dans l'alcool et la benzine. Sa solution aqueuse, traitée par l'eau de brome, se trouble bientôt et laisse déposer des aiguilles fusibles à 130° du corps $\text{CBr}^2(\text{SO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$.

3° *Disulfones* $\text{R}'\text{H}(\text{SO}^2\text{R})^2$. — Ces corps forment l'objet de la communication suivante.

CH. C.

Sur quelques disulfones; R. ESCALES et E. BAUMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2814). — Les disulfones $\text{H} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array} \text{C}(\text{SO}^2\text{R})^2$ s'obtiennent par l'oxydation des composés résultant de l'action des mercaptans sur les aldéhydes, l'acide pyruvique et les autres acides acétoniques.

L'éthylidène-diéthylsulfone $\text{CH}^3\text{CH}(\text{SO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$ se prépare en oxydant en solution neutre le produit de l'action du mercaptan éthylique sur l'acide pyruvique; on épuise par l'éther que l'on évapore ensuite; le résidu, repris par une petite quantité d'eau bouillante, donne l'éthylidènediéthylsulfone en tables incolores, fusibles à 60°, volatiles sans décomposition et très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Comme les autres disulfones, elle est stable en présence des acides et des alcalis.

L'eau de brome la transforme en $\text{CH}^3 \cdot \text{CBr}(\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2)^2$ cristallisant en prismes fusibles à 115° .

Cette disulfone peut aussi s'obtenir par l'oxydation de l'éthylidènedithio-éthyle $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}(\text{SC}^6\text{H}^5)^2$ (action de l'aldéhyde sur le sulfhydrate d'éthyle).

En oxydant l'éthylidènedithiophényle, ou même l'acide dithiophénylpropionique résultant de l'action pyruvique sur le mercaptan phényle, on obtient l'éthylidènediphénylsulfone



4 grammes d'acide neutralisé par la potasse sont dissous dans 1 litre d'eau et traités par 600 centimètres cubes d'une solution de permanganate à 10/0. Il se précipite des cristaux brillants mêlés d'oxyde de manganèse. On recueille le tout sur un filtre et on lave la masse à l'alcool, qui dissout les cristaux. Par évaporation, on obtient des aiguilles fusibles à $101-102^\circ$ après purification. 4 grammes d'acide donnent 2 grammes de disulfone pure.

Ce corps est insoluble dans l'eau; les alcalis sont sans action sur lui, ce qui le distingue nettement de son isomère l'éthylènediphénylsulfone fusible à 180° .

CH. C.

Sur les produits de condensation de l'aldéhyde téréphtalique avec les hydrocarbures; H. OPPENHEIMER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2028). — En chauffant pendant huit à dix heures à 100° une dissolution d'aldéhyde téréphtalique dans l'acide sulfurique concentré, additionnée d'un excès de benzine, il se forme un produit de condensation, constitué par l'aldéhyde triphénylméthane-*p*-carbonique $\text{HC}_{(1)}(\text{C}^6\text{H}^5)^2(\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{COH}_{(5)})$.

Pour isoler ce produit, on verse la liqueur dans de l'eau à 0° , on élimine l'excès de benzine et on traite le liquide par l'éther. On évapore le dissolvant et on distille sous la pression de 46 millimètres; à la température de $190-195^\circ$, l'aldéhyde distille en se décomposant en partie; on reprend par une dissolution concentrée de bisulfite de sodium, on lave à l'eau le précipité qui a pris naissance, pour éliminer le composé bisulfite soluble dans l'aldéhyde téréphtalique non entrée en réaction.

La masse cristalline obtenue, chauffée avec un acide ou avec un carbonate alcalin, régénère le produit de condensation à l'état de pureté; c'est une huile jaune, se solidifiant à -15° .

Cette aldéhyde, traitée par l'oxyde d'argent, fournit l'*acide triphénylméthanepara-carbonique* $(C^6H^5)_3CH_{(1)}(C^6H^4.CO^2H_{(4)})$. Par l'emploi d'oxydants plus énergiques, comme le permanganate ou le mélange chromique, l'oxydation va plus loin et on obtient l'*acide triphénylcarbinolparacarbonique* $(C^6H^5)_3C(OH)(C^6H^4.CO^2H)$.

G. DE B.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide hippurique; L. RÜGHEIMER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1169).

— Schwanert a reconnu que lorsqu'on traite l'acide hippurique par le perchlorure de phosphore, on obtient d'abord de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de benzoyle, puis deux composés répondant aux formules C^9H^6ClAzO et $C^9H^5Cl^2AzO$ qu'on peut considérer comme les dérivés chlorés d'un même corps C^9H^7AzO . Ces corps peuvent être considérés comme les γ -oxychlorisoquinoléine et γ -oxydichlorisoquinoléine, et l'auteur a entrepris ce travail dans le but d'obtenir l'isoquinoléine à l'aide de ces combinaisons.

Préparation. — On introduit dans une cornue 10 grammes d'acide hippurique sec, 35 grammes de pentachlorure et 20 grammes d'oxychlorure de phosphore. On chauffe très lentement. Le mélange se colore en rouge au bout de peu de temps, et, quand le dégagement d'HCl est presque terminé, prend une teinte dorée. On distille et on sépare les portions passant au-dessous et au-dessus de 130° . Il reste un résidu charbonneux dans la cornue.

La portion bouillant à 130° et au-dessus contient du chlorure de benzoyle et du chlorure de phosphore; pour s'en débarrasser, on fait bouillir le liquide pendant une heure dans un appareil à reflux avec un excès de carbonate de soude; il reste une huile qui se concrète par refroidissement. On filtre pour séparer les cristaux, et le liquide filtré est agité avec de l'éther, qui s'empare du produit resté en dissolution. Les cristaux sont pressés et purifiés par les moyens ordinaires; ils sont constitués par les deux corps de Schwanert C^9H^6ClAzO et $C^9H^5Cl^2AzO$, qu'on sépare l'un de l'autre en utilisant leur inégale solubilité dans l'éther; le deuxième est bien plus soluble que le premier. Le rendement varie de 5 à 13 0/0 du poids de l'acide hippurique.

Action de PCl^5 sur $C^9H^5Cl^2AzO$. — Le mélange des deux corps est chauffé en tubes scellés à $160-170^\circ$ pendant trois heures. Pas de pression à l'ouverture. On projette dans l'eau glacée le produit de la réaction; on obtient ainsi une masse cristalline incolore. On filtre, on lave et on fait cristalliser dans l'alcool; on obtient ainsi des feuilles cristallines qui fondent à $153-154,5$ et dont la formule

est, d'après les analyses, $C^9H^5Cl^6Az$. Ce corps est sans odeur à froid; il se sublime à une température inférieure à son point de fusion; on doit le considérer comme la dichlorisoquinoléine tétrachlorée.

Ce corps fut chauffé pendant six heures en tubes scellés avec de l'acide iodhydrique à 200° ; le produit, traité successivement par l'eau, l'acide sulfureux, puis le carbonate d sodium, fut ensuite distillé dans un courant de vapeur d'eau. On reprend par l'éther le liquide distillé, et la solution étherée, additionnée d'acide chlorhydrique étendu, abandonne une matière huileuse qui donne un chloroplatinate en aiguilles rouges et un picrate cristallisé en petites aiguilles. L'acide chromique ne l'oxyde pas, mais donne un chromate. Il n'est pas établi que cette base soit l'isoquinoléine.

P. G.

Action du perchlorure de phosphore sur l'anhydride phtalique; Ad. CLAUS et R. HOCH (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1187). — Le chlorure de phtalyle $C^8H^4\begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CCl_2 \end{smallmatrix}O$ peut être obtenu par l'action de PCl^5 sur l'acide phtalique anhydre. Il suffit pour cela de chauffer en tubes scellés un mélange des deux corps à 170° : on obtient un excellent rendement. Si on opère à une température plus élevée, il se fait une réaction secondaire d'autant plus grande que la température est plus forte; une deuxième molécule de perchlorure de phosphore réagit sur le chlorure de phtalyle, comme Gerichten l'a déjà observé (*Bull.*, t. 35, p. 330). Cet auteur conseille, pour obtenir cette deuxième réaction, de chauffer le mélange de perchlorure et d'anhydride phtalique en vase clos à $210-220^\circ$ pendant cinquante heures. Si l'on observe ces conditions, on n'obtient aucun résultat. Il faut chauffer au moins à $225-230^\circ$ pendant soixante-dix heures; et la réaction s'effectue mieux encore à une température plus élevée. A l'ouverture des tubes, on observe une très forte pression, et leur contenu, soumis à la distillation fractionnée, donne de 266 à 274° une série de produits chlorés, qui sont des mélanges de tri- et tétrachlorure de phtalyle et d'autres produits; le mélange est d'autant plus complexe que la température a été plus élevée.

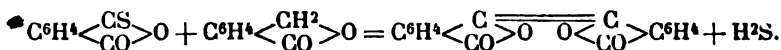
Si l'on fait réagir 3 molécules de PCl^5 sur 1 molécule d'anhydride phtalique ou 2 molécules de PCl^5 sur 1 molécule de chlorure de phtalyle, le résultat qualitatif est le même, mais le résultat quantitatif est différent. La réaction se fait en tubes scellés à $280-290^\circ$ en dix heures. Si on fait réagir plus de 3 molécules de perchlorure

sur une molécule d'anhydride phtalique ou de chlorure de phtalyle, on obtient beaucoup de perchlorométhane et toute la série des chlorures déjà indiquée; enfin avec 7 molécules de PCl_5 on n'a plus de dérivés phtaliques chlorés, mais les tri-, tétra-, penta- et perchlorobenzines.

P. C.

Sur la formation du diphtalyle; C. GRAEBE et P. GUYE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 238, p. 241-249). — Le meilleur procédé pour préparer le diphtalyle consiste à chauffer au bain d'huile à $260-265^\circ$ un mélange de phtalide (1 p.), d'anhydride phtalique (1,75-2 p.) et d'acétate de sodium fondu et pulvérisé (0,5 p.) pendant dix heures. On laisse refroidir; on lave le produit d'abord à l'eau bouillante, puis à l'alcool chaud, et on le fait enfin recristalliser dans l'acide acétique.

On obtient aussi du diphtalyle en chauffant à $216-218^\circ$ un mélange de phtalide et d'anhydride thiophtalique. La réaction est alors la suivante :



Le *nitrodiphtalyle* $\text{C}^6\text{H}^4\left\langle\begin{smallmatrix}\text{C} \\ \text{CO}\end{smallmatrix}\right\rangle\text{O} \text{O} \left\langle\begin{smallmatrix}\text{C} \\ \text{CO}\end{smallmatrix}\right\rangle\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^3)$ se produit lorsqu'on chauffe à 230° , pendant sept ou huit heures, un mélange de nitrophtalide (2 p.), d'anhydride phtalique (3 p.) et d'acétate de sodium fondu (2 p.). On lave le produit à l'eau et à l'alcool, et on le fait cristalliser dans l'acide acétique. On obtient finalement des aiguilles jaunâtres, fusibles à 270° .

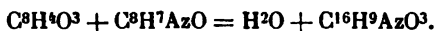
Le *nitrodiphtalyle* donne, avec le brome, un produit d'addition, qui cristallise dans l'alcool, et qui se décompose vers 210° .

L'*oxydiphtalyle* $\text{C}^6\text{H}^4\left\langle\begin{smallmatrix}\text{C} \\ \text{CO}\end{smallmatrix}\right\rangle\text{O} \text{O} \left\langle\begin{smallmatrix}\text{C} \\ \text{CO}\end{smallmatrix}\right\rangle\text{C}^6\text{H}^3.\text{OH}$ s'obtient comme les composés précédents, en partant de l'acide β -oxyphthalique. Il cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles rougeâtres, qui se décomposent sans fondre à 374° .

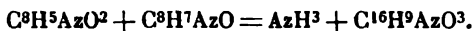
Le *tétrachlorodiphtalyle* $\text{C}^6\text{H}^4\left\langle\begin{smallmatrix}\text{C} \\ \text{CO}\end{smallmatrix}\right\rangle\text{O} \text{O} \left\langle\begin{smallmatrix}\text{C} \\ \text{CO}\end{smallmatrix}\right\rangle\text{C}^6\text{Cl}^4$ prend naissance par la condensation du tétrachlorophtalide avec l'anhydride phtalique. C'est une poudre brunâtre, soluble dans le chloroforme, l'aniline, le phénol, insoluble dans l'alcool, l'acide acétique, le toluène.

Diphtalylimide $\text{C}^{16}\text{H}^9\text{AzO}^3$. — Ce composé, déjà obtenu par Graebe et Schmalzigang, dans l'action de l'ammoniaque sur l'acide diphtalylactonique, peut être préparé par les procédés suivants :

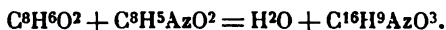
1° Condensation de l'anhydride phtalique et de la phtalimidine à 220-230°, suivant l'équation :



2° Action de la phtalimide sur la phtalimidine à 220-230°, en présence d'acétate de sodium ; la réaction est la suivante :



3° Action de phtalimide sur le phtalide à l'ébullition :



Ces synthèses ne permettent pas encore d'établir avec certitude la constitution de la diphtalylimide.

AD. F.

Sur les propriétés colorantes des couleurs azoïques dérivées de la benzidine ; R. MOHLAÛ (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2014). — Jusque dans ces derniers temps, on ne connaissait, en fait de matières colorantes teignant le coton sans mordant d'une manière solide, que les principes colorants du curcuma et du safran : la curcumine et la carthamine. Depuis deux ans, on trouve dans le commerce des matières colorantes appartenant à la classe des corps azoïques, qui teignent le coton sans l'intervention de mordants. Ce sont : la *chrysamine* (jaune), le *rouge Congo*, la *benzopurpurine* (rouge) et la *benzozaurine* (gros bleu). Ces produits dérivent de la benzidine et de ses homologues, par association des dérivés diazoïques de ces amines à l'acide salicylique, à l'acide naphthionique, à l'acide β -naphthylamine-sulfonique et à l'acide α -naphtholsulfonique dérivant de l'acide naphthionique.

On a remarqué que le coton blanchi se teint beaucoup mieux que le coton écru, ce qui est dû évidemment à la présence d'oxy-cellulose qui se produit, d'après Witz, par l'opération du blanchiment.

L'auteur pense que la facilité avec laquelle les matières colorantes susnommées se fixent sur le coton non mordancé, est due à la présence du *paradiamidodiphényle*.

En effet, il est possible de fixer préalablement de la benzidine sur du coton sans mordant et le coton ainsi préparé, lavé à grande eau, retient la benzidine comme une véritable teinture. On fait bouillir du coton en écheveaux dans une dissolution non saturée de chlorhydrate de benzidine ; lorsque l'air a été complètement éliminé de la fibre, on laisse l'écheveau séjourner dans la liqueur pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire ; on tord,

on sèche à la température ordinaire, et on lave à l'eau bouillante. Le coton ainsi préparé, trempé dans une dissolution de nitrite de sodium, acidifiée par l'acide acétique, exprimé et bouilli avec un liquide renfermant en dissolution du naphthionate ou du salicylate de soude, se teint en rouge Congo ou en jaune de chrysamine. On a donc ainsi un moyen de produire ces matières colorantes sur la fibre.

L'auteur s'est assuré que d'autres dérivés du diphényle, par exemple l'orthodiamidodiphénétol, donnent les mêmes résultats. En revanche d'autres amines aromatiques, n'appartenant pas à la série du diphényle, ont donné des résultats nuls ou peu intéressants, comparés à ceux obtenus avec les dérivés de la benzidine.

G. DE B.

Sur l'influence de divers radicaux sur la nuance des matières colorantes; K. HEUMANN et Th. HEIDLBERG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1989). — L. — *Introduction du chlore dans la molécule de la p.-fuchsine (fuchsine en C¹⁹).*

Pararosaniline dichlorée $C_{(1)}(OH) \begin{cases} C^6H^4.AzH_2^{(1)} \\ C^6H^3.Cl_{(3)}.AzH_2^{(4)} \\ C^6H^3.Cl_{(3)}.AzH_2^{(4)} \end{cases}$. — On

chauffe pendant quelques heures, à 190°, 20^{gr}, 9 de p.-toluidine, 50 grammes d'orthochloro-aniline et 106 grammes d'acide arsénique à 75 0/0, jusqu'à ce qu'une prise d'essai, arrosée d'alcool sur un morceau de papier à filtre, ne montre plus de changement de nuance. On laisse refroidir, on épuise par l'eau bouillante, on filtre et on précipite incomplètement par une petite quantité de carbonate de sodium; on filtre et on précipite par addition de sel marin; on filtre, on lave à l'eau salée, on dissout dans l'eau et on précipite le liquide par l'ammoniaque. La base, purifiée par un traitement à l'éther, qui enlève la chrysaniline et les corps analogues en se colorant en jaune, est transformée de nouveau en chlorhydrate. La solution alcoolique de ce dernier, évaporée au bain-marie, fournit une masse cristalline bronzée, constituée par le chlorhydrate. La rosaniline est douée de faibles propriétés basiques. Ses sels teignent les fibres animales en un rouge *beaucoup plus violacé* que celui donné par la p. fuchsine. Il est nécessaire d'ajouter de l'alcool au bain de teinture, car, à l'ébullition, les sels de la dichloropararosaniline sont dissociés par l'eau. Les autres propriétés de la dichloropararosaniline rappellent celles du corps fondamental.

En chauffant vers 190° un mélange de 1 molécule de para-

luidine et de 2 molécules de métachloro-aniline, on n'obtient pas de fuchsine; la majeure partie de métachloro-aniline n'entre pas en réaction et peut être isolée par distillation avec la vapeur d'eau.

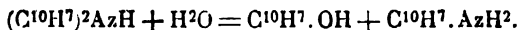
On ne constate également pas de formation de fuchsine par oxydation d'un mélange de 2 molécules de p.-chloro-aniline et 1 molécule de paratoluidine.

1. *Introduction du chlore dans la molécule de la triphénylrosaniline (bleu de Lyon).* — L'ortho-, la para- et la métachloraniline, chauffées avec de la rosaniline et une petite quantité d'acide benzoïque, fournissent trois triphénylrosanilines trichlorées, ne différant entre elles que par la position relative des atomes de chlore substituants. Le bleu dérivé de la métachloro-aniline teint la soie en violet bleu correspondant à peu près à la marque 6B. Le bleu dérivé de l'orthochloro-aniline est plus violacé et correspond au violet de Paris 3B. Finalement, la p.-chloro-aniline donne une triphénylrosaniline trichlorée, dont la nuance est entre celle des dérivés ortho et méta. La préparation de ces matières colorantes est la même pour les trois cas.

On chauffe pendant quelques heures, au point d'ébullition de la chloro-aniline, un mélange de 10 grammes de rosaniline, 100 grammes d'aniline chlorée et 1^{er},2 d'acide benzoïque. Lorsque le dégagement d'ammoniaque a cessé et que la couleur s'est complètement développée, on ajoute de l'acide chlorhydrique; le chlorhydrate de la matière colorante se précipite; on filtre, on lave, on redissout le précipité dans l'alcool, et on précipite par l'acide chlorhydrique. Le bleu obtenu se présente sous la forme d'une poudre d'un bleu foncé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Le zinc en poudre le réduit en dissolution alcoolique acide; la leucobase obtenue bléuit rapidement à l'air en s'oxydant.

G. DE B.

Sur quelques propriétés de la β -dinaphtylamine;
C. RIS (*D. ch. G.*, t. 49, p. 2016). — En chauffant pendant six heures, à 240°, 4 grammes de dinaphtylamine avec 7 grammes d'acide chlorhydrique à 12 0/0, il se forme, d'une manière à peu près quantitative, de la β -naphtylamine et du β -naphtol, d'après l'équation suivante :



Ce procédé permet de régénérer à peu de frais la β -dinaphtylamine qui se produit dans la fabrication industrielle de la β -naphtylamine.

L'auteur a cherché également à résoudre le problème par la transformation de l'amine secondaire en amine primaire, sous l'influence du chlorure de zinc ammoniacal et du chlorhydrate d'ammoniaque. En chauffant ce mélange à 370°, pendant huit heures, il n'a pu obtenir que 36 0/0 du poids de la β -naphtylamine. Sans chlorure de zinc, les résultats sont encore plus défavorables.

G. DE B.

Sur la dinitronaphtylamine; O. N. WITT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2032). — Le procédé le plus avantageux pour obtenir l' α -naphtylamine dinitrée consiste à traiter par l'ammoniaque le jaune de Manchester, qui est constitué principalement par le sel calcique du dinitro- α -naphthol.

Voici comment il convient d'opérer : on fait une dissolution aqueuse du jaune de Manchester, on précipite par l'acide chlorhydrique, on filtre et on lave ; le produit humide est ensuite chauffé en vase clos à 190-200° pendant six à sept heures avec un excès d'ammoniaque alcoolique. On filtre, on lave à l'eau bouillante qui enlève facilement le sel ammoniacal du dinitro α -naphthol non entré en réaction. On obtient ainsi de belles aiguilles d'un jaune citron, fusibles à 238-239°, constituées par la dinitronaphtylamine à l'état de pureté.

La dinitronaphtylamine est attaquée à son tour par l'ammoniaque alcoolique à une température de 220°. Il se forme une substance jaune, qui n'a pas été étudiée et qui paraît être un *nitro-amidonaphthol*.

G. DE B.

Sur les acides β -sulfophthalique, β -oxyphthalique et β -chlorophthalique; A. RÉE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 333, p. 216-241). — *Acide β -sulfophthalique*. — Le meilleur procédé de préparation de cet acide consiste à chauffer l'acide dinitronaphthol-sulfonique avec 3 fois son poids d'acide nitrique ($D = 1,3$) et à évaporer ensuite au bain-marie le produit de la réaction.

On peut également soumettre au même traitement le jaune de naphthol S, $C^{10}H^4(AzO^2)^2SO^3K$. OK.

Une deuxième méthode consiste à dissoudre l'anhydride phthalique dans une fois et demi son poids d'acide sulfurique fumant (à 20-25 0/0 d'anhydride) et à chauffer cette solution à 210° dans un courant d'anhydride sulfurique, jusqu'à ce qu'une prise d'essai, traitée par l'eau, ne cède plus d'acide phthalique à l'éther.

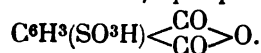
Quel que soit le mode de préparation employé, on isole l'acide en le transformant en sel acide de baryum $C^8H^5(CO^2H)^2SO^3Ba$; cesel

est ensuite purifié par quelques cristallisations dans l'eau bouillante, et enfin décomposé par l'acide sulfurique.

L'acide β -sulfophtalique cristallise par l'évaporation de ses solutions sous la forme d'une masse qui renferme



Cet hydrate fond à 138-140°. Chauffé longtemps à 140°, il perd une molécule d'eau et se convertit en un sirop brunâtre incristallisable. L'acide anhydre ainsi obtenu est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffé à 180°, il perd une nouvelle molécule d'eau et se transforme en une masse hygroscopique, d'un brun foncé, qui paraît avoir la composition d'un anhydride



Le sel neutre de baryum, déjà décrit par Graebe, perd à 250-260° toute son eau de cristallisation.

Le sel neutre de baryum $C^6H^3(CO^2H) \begin{smallmatrix} SO^3 \\ CO^2 \end{smallmatrix} Ba + 2H^2O$ se produit quand on traite le sel neutre par la quantité convenable d'acide chlorhydrique; il cristallise en grandes aiguilles assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, qui se deshydratent à 150°.

Le sel acide de baryum $[C^6H^3(CO^2H)^2SO^3]Ba + 5H^2O$ cristallise en aiguilles brillantes, solubles dans 21 parties d'eau à 150° et dans 2 parties d'eau à 100°. Il se déshydrate à 150°. Chauffé à 250°, il perd de l'eau et se transforme en une poudre blanche ayant pour composition $(C^6H^3. \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} O. SO^3 Ba.$

Le sel neutre de potassium est extrêmement soluble dans l'eau: l'alcool le précipite sous la forme d'une huile qui cristallise lentement.

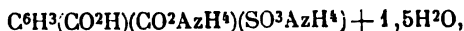
Le sel acide de potassium $C^6H^3(CO^2H)^2SO^3K + 2H^2O$ forme de longues aiguilles brillantes, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, qui se déshydratent à 150°.

Les sels neutres de sodium et de calcium sont très solubles dans l'eau.

Le sel de plomb est un précipité insoluble dans l'eau froide.

Le sel neutre d'ammonium est incristallisable et perd de l'ammoniaque par l'évaporation de ses solutions.

Le sel neutre d'ammonium



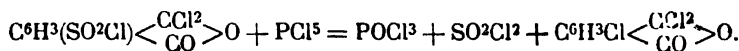
forme des aiguilles groupées en étoiles. Chauffé à 190°, il se convertit

en phthalimidesulfonate d'ammonium $C^5H^3(SO^2AzH^4) \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} AzH$, petits prismes peu solubles dans l'alcool et dans l'eau, que l'action d'une température plus élevée décompose avec formation de phthalimide.

Le chlorure sulfophtalique $C^6H^3(CO^2H)^2SO^2Cl$ prend naissance quand on chauffe l'hydrate de l'acide sulfophtalique avec 3 molécules de perchlorure de phosphore; on reprend le produit de la réaction par l'eau et l'éther, et on obtient finalement une poudre blanche, formée de prismes microscopiques, qui fondent en se décomposant à 167-170°; ce chlorure est très soluble dans l'éther, l'alcool, l'acétone, peu soluble dans le chloroforme, insoluble dans la benzine et dans l'éther de pétrole.

L'acide phthalylsulfamique $C^6H^3(CO^2H)^2SO^2AzH^3$ est le produit de la réaction de l'ammoniaque alcoolique ou du carbonate d'ammonium sur le chlorure précédent. Il cristallise en petits prismes incolores, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, insolubles dans le chloroforme et dans la benzine, et fusibles avec décomposition entre 192 et 202°.

Le trichlorure sulfophtalique $C^6H^3(SO^2Cl) \begin{smallmatrix} CCl^2 \\ CO \end{smallmatrix} O$ s'obtient en chauffant l'hydrate de l'acide sulfophtalique à 150°, en tube scellé, avec 4 molécules de perchlorure de phosphore. On distille l'oxychlorure formé et l'on obtient pour résidu un liquide huileux, qui n'est autre que le trichlorure sulfophtalique. L'eau froide le transforme en monochlorure, l'eau bouillante en acide sulfophtalique. Chauffé à 200° avec une molécule de perchlorure de phosphore, il donne du chlorure de thionyle et du chlorure de β -chlorophtalyle, suivant l'équation



Lorsqu'on fond un mélange de sulfophtalate de potassium sec et de formiate de sodium, d'après la méthode générale de V. Meyer, on obtient de l'acide trimellique, mélangé d'un peu d'acide isophtalique.

Acide β -oxyphthalique. — Cet acide se produit, mélangé d'un peu d'acide oxybenzoïque, lorsqu'on fond l'acide sulfophtalique avec de la soude à une température de 175-180°. Le produit de la réaction est acidulé par l'acide chlorhydrique et repris par l'éther; le résidu de l'évaporation de l'éther est chauffé au bain d'huile à 200-210° dans un courant de gaz carbonique: l'acide oxyphthalique se sublime à l'état d'anhydride.

L'éther méthylique $C^6H^3(OH)(CO^2CH^3)^2$ cristallise en lamelles fusibles à 102° , très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé pendant six heures à 180° avec de l'acide chlorhydrique, l'acide β -oxyphtalique se convertit en acide oxybenzoïque fusible à 200° .

Chauffé dans un courant d'ammoniaque, il se transforme en β -oxyphtalimide, lamelles jaunâtres fusibles à $288-289^\circ$, sublimables sans altération.

Traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, la β -oxyphtalimide donne de l'oxyphtalide $C^6H^3(OH)\langle \begin{smallmatrix} CH^2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$, en aiguilles fusibles à 222° .

Acide β -chlorophtalique. — Le chlorure de β -chlorophtalyle $C^6H^3Cl\langle \begin{smallmatrix} CCl^2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$ se forme, comme on l'a vu plus haut, par l'action d'une molécule de perchlorure de phosphore sur le trichlorure sulfophtalique à $200-220^\circ$: c'est un liquide bouillant à $275-276^\circ$. Chauffé avec de l'eau ou avec de la potasse, ce chlorure se convertit en acide, fusible à 148° .

Soumis à la distillation, l'acide β -chlorophtalique se transforme en anhydride $C^6H^3Cl(CO)^2O$, cristaux fusibles à $96-97^\circ$, bouillant à $294,5$ sous la pression de 720 millimètres, très solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique, peu solubles dans le sulfure de carbone et dans l'éther de pétrole.

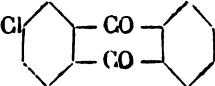
L'éther méthylique $C^6H^3Cl(CO^2CH^3)^2$ cristallise dans l'éther de pétrole en aiguilles fusibles à 37° .

L'éther éthylique $C^6H^3Cl(CO^2C^2H^5)^2$ bout entre 300 et 305° ; il se prend à -20° en une masse cristalline.

La β -chlorophtalimide $C^6H^3Cl\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle AzH$ fond à $210-211^\circ$; elle est peu soluble dans l'eau bouillante, l'alcool froid, l'éther, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, très soluble dans la benzine, le chloroforme, l'acétone.

La β -chlorofluorescéine se prépare comme la fluorescéine elle-même; elle lui ressemble par toutes ses propriétés.

L'acide β -chlorobenzoylbenzoïque $C^6H^3Cl(CO^2H)CO.C^6H^5$ s'obtient en chauffant à l'ébullition un mélange de benzine, d'anhydride chlorophtalique, et de chlorure d'aluminium. Il cristallise en aiguilles blanches, du système clinorhombique; il fond à 170° , et est très soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, l'acide acétique.

La chloranthraquinone  s'obtient en chauff-

fant à 160-170° un mélange d'acide chlorobenzoylbenzoïque et d'acide sulfurique pur. Elle cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles d'un gris jaunâtre, fusibles à 204°. AD. F.

Recherches sur les acides naphthoïques; A.-G. EKSTRAND (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1982). — *Action du nitrite de potassium sur l'acide amidonaphthoïque fusible à 211-212°.* — On dissout l'acide dans un alcali; on ajoute une solution de nitrite de potassium, et on verse ce mélange dans de l'acide sulfurique étendu. En chauffant le liquide, on remarque un dégagement gazeux; il se dépose des flocons rouges; on les redissout dans la baryte, on filtre, on précipite le liquide filtré par l'acide chlorhydrique, on filtre et on fait bouillir le précipité avec de l'eau bouillante. On obtient une poudre brune, soluble dans les alcalis en rouge, se décomposant sans fondre à 285°. Ce corps a pour formule $C^{44}H^{29}Az^3O^{10}$. C'est un produit de condensation rappelant, en quelque sorte, les couleurs azoïques, quoique l'étain et l'acide chlorhydrique ne l'attaquent guère.

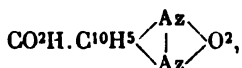
Action de l'acide nitrique sur l'acide mono-nitro- α -naphthoïque fusible à 239°. — En chauffant légèrement l'acide nitro-naphthoïque avec de l'acide nitrique fumant, il se forme de l'acide dinitro- α -naphthoïque, fusible à 265°, qui se sépare, et un mélange d' α -dinitro-naphthaline fusible à 212° et d'un nouvel acide dinitro-naphthoïque fusible à 215°, qui restent dans les eaux mères. Pour isoler ce dernier, on ajoute de l'eau à la liqueur acide, et on traite par le carbonate de soude qui ne dissout pas la naphthaline dinitrée.

Le liquide alcalin est évaporé; le sel qui se dépose est lavé à l'eau froide et purifié par cristallisation. On précipite par l'acide chlorhydrique, on filtre, on lave, et on fait cristalliser l'acide dans l'alcool. On obtient alors l'acide dinitro- α -naphthoïque, sous la forme de fines aiguilles ou de lamelles soyeuses, fusibles à 215°. Ce corps est soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'éther, peu soluble dans la benzine et la ligroïne. Son *éther éthylique* cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 137°.

Action du sulphydrate d'ammoniaque sur les acides dinitronaphthoïques. — En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une dissolution ammoniacale d'acide dinitronaphthoïque fusible à 215°, il se forme un liquide rouge; on chauffe au bain-marie pour chasser l'hydrogène sulfuré. On filtre, on ajoute de l'acide acétique, on filtre rapidement, et on neutralise la liqueur filtrée par la soude caustique; il se produit un précipité cristallin

de fines aiguilles jaunes, constituées par l'acide *nitramido- α -naphtoïque* $C^{10}H^5.CO^2H.AzH^3.AzO^2$.

En faisant agir l'hydrogène sulfuré dans les mêmes conditions sur l'acide dinitronaphtoïque fusible à 265° , il se produit une coloration d'un bleu intense. On traite le liquide comme précédemment; l'acide acétique détermine la formation d'un précipité bleu, très peu soluble dans tous les dissolvants usuels, soluble dans les alcalis. Ce corps est doué d'un éclat bronzé. Ses sels alcalins sont solubles, tandis que les sels de baryum et de calcium forment des précipités amorphes d'un bleu noir. Il est très stable et résiste à l'action réductrice d'un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique. L'auteur lui attribue la formule suivante :



qui a besoin d'être appuyée par des expériences directes.

Acide trinitro- α -naphtoïque fusible à 236° . — On chauffe au bain-marie une dissolution de l'acide dinitro- α -naphtoïque fusible à 265° dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique. On précipite par l'eau; on filtre, on lave et on reprend le produit par l'alcool, qui enlève l'acide fusible à 236° , en laissant un isomère fusible à 293° , dont il sera question plus loin.

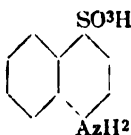
La substance obtenue est purifiée par cristallisation dans l'alcool concentré. On obtient des aiguilles fusibles à 236° , très solubles dans l'alcool. Son *éther éthylique* forme des aiguilles moins solubles dans l'alcool que l'acide lui-même, et fusibles à 191° .

Acide trinitro- α -naphtoïque fusible à 293° . — Cet acide, qui se forme en même temps que le corps précédent, domine dans le mélange quand on élève la température ou qu'on prolonge l'action de l'acide. Purifié par cristallisation dans l'acide acétique, il se dépose en petits cristaux cubiques, fusibles à 293° .

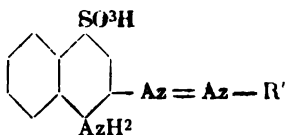
Action de l'acide nitrique sur l' α -naphtamide. — On dissout l' α -naphtamide dans un excès d'acide nitrique ($D=1,42$), on ajoute de l'acide nitrique fumant, et on chauffe au bain-marie; on précipite par l'eau, on lave, on fait digérer avec de l'ammoniaque et on élimine les impuretés par l'alcool. Le résidu cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles, fusibles à 280° et constituées par la *nitronaphtamide* $C^{10}H^5(AzO^2)(CO.AzH^3)$. Cette substance fournit, par l'action de l'acide chlorhydrique à 170° , le *naphtostyrile dichloré*, fusible à $260-261^\circ$, et qui a été décrit dans un précédent mémoire (*Bull.*, t. 47, p. 223).

G. DE B.

Sur la constitution de l'acide naphthionique et du rouge Congo; O.-N. WITT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1719). — D'après Clève, l'acide naphthionique a pour formule de structure



Si telle est véritablement la constitution de l'acide naphthionique, en l'associant à un dérivé diazoïque, on doit obtenir un corps de la formule générale



Ce dernier doit fournir par réduction une orthodiamine sulfonée, qui peut fournir des dérivés de la quinoxaline. L'auteur s'est assuré qu'il en était bien ainsi. En associant le tétrazodiphényle (dérivé diazoïque de la benzidine) à l'acide naphthionique, on obtient une matière colorante connue dans le commerce sous le nom de *rouge Congo*. Ce corps, réduit en solution ammoniacale par le zinc en poudre, fournit un acide sulfoné, qui se combine à la phénanthrène-quinone pour donner le sel sodique de l'*acide diphenylène-naphtoquinoxaline-monosulfonique* $C^{24}H^{13}Az^2SO_3Na$. Ce corps cristallise en fines aiguilles d'un jaune de soufre, solubles dans l'eau pure, insolubles dans l'eau renfermant une trace d'un sel. L'acide sulfurique concentré le dissout en violet; en versant dans l'eau, on obtient des flocons orangés de l'acide libre.

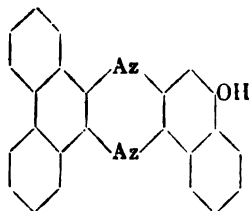
Par la distillation sèche, le sel est scindé avec formation de diphenylène-naphto-quinoxaline.

G. DE B.

Sur les eurhodines et la naphthase de Laurent; O.-N. WITT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2791). — Il y a quelque temps, l'auteur a montré que l'acide naphthionique de Piria (voir mémoire précédent) s'unit aux dérivés diazoïques, qui viennent occuper dans la molécule la position β . Il était probable que le sel sodique de l'acide diphenylène-naphtoquinoxaline-monosulfonique (que l'auteur nomme actuellement *acido diphenylène-naphthazino-sulfonique*) donnerait par fusion avec la potasse caustique l'*eurhodol* correspondant.

L'expérience a confirmé cette prévision, et on a obtenu l'*eurho-*

doi, dont la constitution peut être exprimée par la formule suivante :

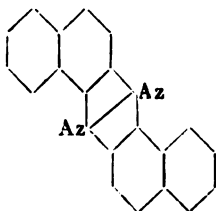


Pour obtenir ce corps à l'état de pureté, on fond le sel sodique de l'acide diphenylène-naphtazine-sulfonique dans une capsule en argent avec de la potasse caustique additionnée d'une petite quantité d'eau, de manière à avoir une masse épaisse; en chauffant le mélange, il arrive un moment où la couleur jaune du mélange vire brusquement au rouge vermillon. A ce moment, l'opération est terminée, on ajoute de l'eau et on verse le tout dans une grande quantité d'acide chlorhydrique étendu. Ce chlorhydrate d'eurhodol se sépare sous la forme d'une poudre de couleur vermillon, totalement insoluble dans l'eau. Pour isoler l'eurhodol, on dissout ce chlorhydrate dans le phénol bouillant; on laisse refroidir à 100°, et on ajoute à la dissolution de l'alcool additionné d'une certaine quantité d'aniline qui décompose le chlorhydrate d'eurhodol; la liqueur devient jaune, et il se dépose de fines aiguilles soyeuses, constituées par l'eurhodol.

Ce corps est insoluble dans tous les dissolvants connus; il se sublime en se décomposant en partie. L'acide nitrique fumant, bouillant, le transforme en un dérivé nitré. L'acide sulfurique concentré fournit une magnifique coloration bleue, qui vire immédiatement au rouge carmin, sans nuance intermédiaire, par l'addition d'une petite quantité d'eau. En chauffant la dissolution de l'eurhodol dans l'acide sulfurique concentré, la couleur devient jaune, en passant par le violet et le rouge; il se forme un acide sulfoné, qui teint la laine en jaune de soufre. En chauffant l'eurhodol au bain-marie avec de l'acide sulfurique fumant, le liquide devient violet; en versant dans l'eau et en ajoutant de l'acétate de soude, il se précipite un sel sodique d'un acide monosulfoné sous la forme d'une substance rouge, gélatineuse.

En remplaçant, dans les réactions décrites précédemment, la phénanthrène-quinone par la β -naphtoquinone, on obtient, quoique avec un rendement peu élevé, l'acide α - β -naphtazine-sulfonique qui, par fusion potassique, fournit un eurhodol ressemblant au

dérivé de la phénanthrène-quinone et qui n'a pas d'intérêt. En revanche, le corps fondamental, l' α - β -naphtazine



présente une importance beaucoup plus considérable; il est identique à la *naphase* obtenue par Laurent en distillant la nitronaphtaline avec de la chaux vive. Pour la préparer, on soumet à la réduction la *phénylazo- β -naphtylamine* $C^6H^5 - Az = Az - C^{10}H^6 - AzH^2$. β ; on obtient de l'*orthonaphtylène-diamine*. On dissout 4^{gr},6 de chlorhydrate d'orthonaphtylène-diamine dans la moindre quantité d'eau bouillante possible; après refroidissement, on ajoute 5 grammes d'acétate de sodium cristallisé et 50 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. On refroidit dans un mélange réfrigérant, et on ajoute un mélange, également refroidi, de 3^{gr},2 β -*naphthoquinone* et 50 centimètres cubes acide acétique; on laisse reposer pendant quelques heures; on filtre à la trompe, on lave à l'alcool et on soumet le produit à la distillation ou à la sublimation. La *naphase* seule résiste à l'action de la chaleur, qui détruit les matières colorantes étrangères ayant pris naissance dans la réaction. Pour obtenir le produit en cristaux, on le dissout dans la naphthaline bouillante; on laisse refroidir, et on reprend la masse par l'alcool ou la benzine, qui dissolvent la naphthaline. L' α - β -naphthazine reste sous la forme de belles aiguilles jaunes.

L' α - β -naphthazine (*naphase*) fond à 275° et se sublime aisément en flocons volumineux. Elle se dissout difficilement dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique avec une fluorescence violette, plus abondamment dans le phénol et l'aniline. L'acide sulfurique concentré la dissout en donnant une liqueur violette; en étendant le liquide, il devient orangé, puis se décolore en précipitant la base libre.

La *naphase* jouit donc de propriétés basiques faibles, mais nettement accentuées.

L'auteur a également préparé de la *naphase* par le procédé de Doerr, qui consiste à distiller de la nitronaphtaline avec du zinc en poudre, et l'a trouvée de tous points identique à l' α - β -naphthazine.

Quant à la formation de *naphase* au moyen de nitronaphtaline, elle est due à l'action oxydante du groupe AzO^2 sur la molécule

elle-même à une température élevée; toutes les substances minérales qu'on a ajoutées (chaux, zinc, oxyde de plomb), n'ont pour but que de surchauffer la nitronaphtaline. De toutes façons, le rendement en naphtase par ces procédés est si peu élevé qu'il est impossible de se former une idée claire du mécanisme de cette réaction pyrogénée.

G. DE B.

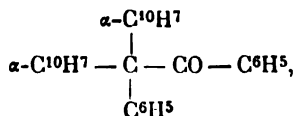
Sur l' α -naphthylphénylacétone; K. ELBS et G. STEINIKE (*D. ch. G.*, t. 10, p. 1965). — En chauffant l' α -naphthylphénylacétone avec de l'acide sulfurique concentré, il se forme de l'acide benzoïque et de l'acide α -naphthylsulfureux; toutefois ce dernier, grâce à la température élevée du mélange, se transforme immédiatement en acide β -naphthylsulfureux.

Le brome agit sous l'influence de la lumière solaire et en solution dans le sulfure de carbone sur l'acétone mixte; il se forme un *dérivé monobromé*, fusible à 98°, qui a pour formule $C^{10}H^6Br.CO.C^6H^5$.

En dissolvant ce dérivé monobromé à froid dans l'acide nitrique fumant ($D=1,48$), et en ajoutant de l'eau, il se précipite un corps en flocons jaunâtres, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi de petits cristaux brillants, d'un jaune foncé, qui ont pour formule $C^{17}H^9OBr(AzO^2)^2$ et qui fondent à 90° en se décomposant.

L'acétone bromée est transformée par l'acide sulfurique concentré en un *dérivé monosulfoné* qui cristallise en lamelles argentines, fusibles à 116°. Ce corps est doué d'une grande stabilité.

En traitant la *naphthylphénylacétone* par le zinc et l'acide chlorhydrique, on obtient la β -pinacoline qui a pour formule



et qui cristallise dans un mélange d'éther et d'alcool en grains arrondis, incolores, se ramollissant à 100-110° et fusibles à 130°.

Cette pinacoline, soumise à l'ébullition avec la potasse alcoolique, se scinde en *dinaphthylphénylcarbinol* et en *aldéhyde benzoïque*. Naturellement on ne parvient à déceler que les produits de décomposition de cette dernière, l'acide benzoïque et l'alcool benzylique.

Le di- α -naphthylphénylcarbinol cristallise dans l'alcool en grains incolores, fusibles vers 160-170°. Distillé avec du zinc en poudre, il se transforme en *di-naphthylphénylméthane*.

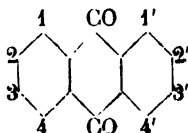
G. DE B.

Sur les méthylantragallols; E.-L. CAMN (*D. ch. G.*, t. 10, p. 2333). — L'auteur a remplacé, dans la synthèse de l'*anthragallol*, l'acide benzoïque par les trois acides toluïques. On obtient ainsi 4 homologues supérieurs de l'*anthragallol*, qui ne diffèrent entre eux que par la position du groupe méthyle.

Tous ces méthylantragallols sont solubles dans l'alcool et peuvent ainsi être facilement séparés de l'acide rufigallique. Ils se dissolvent en vert dans les alcalis concentrés, en violet dans les alcalis étendus et en bleu dans l'ammoniaque bouillante.

L'acide sulfurique concentré les dissout en rouge; par addition d'une trace d'acide nitrique, la couleur devient verte; en augmentant la quantité d'acide nitrique, le liquide se décolore. Les méthylantragallols teignent les mordants dans les mêmes nuances que l'*anthragallol*.

En posant pour l'*anthraquinone* le schéma :



la formule de structure des divers méthylantragallols se a donnée dans les lignes suivantes.

Méthylantragallol $C^6H^3(CH^3)_{(1)} \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} C^6H(OH)_{(1,2,3)}$. — On chauffe pendant douze à quinze heures à 130-135°, 3 parties d'acide o.-toluïque et 2 parties d'acide gallique. Le rendement n'est que de 30 0/0 du rendement théorique. Le méthylantragallol cristallise dans l'alcool en flocons d'un jaune d'or, formés d'agglomérations d'aiguilles microscopiques. Ce corps fond à 297-298°, en se décomposant. Chauffé avec précaution, il se sublime sans se carboniser en longues aiguilles orangées. Il se dissout notablement dans l'eau en rouge vineux; il est insoluble dans la baryte.

Triacétylméthylantragallol. — Lamelles d'un jaune de soufre, fusibles à 208-210°, solubles dans le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique, l'alcool et la benzine. Par distillation avec le zinc en poudre, on obtient un hydrocarbure soluble dans l'alcool bouillant, l'acide acétique et la benzine, fusible à 197°, et qui se sublime en lamelles blanches, douées d'une fluorescence bleue. Oxydé par l'acide chromique, il fournit une quinone, fusible à 278-279°, ressemblant beaucoup à l'*anthraquinone*.

Méthylantragallol $C^6H^3(CH^3)_{(3)} \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} C^6H(OH)_{(1,2,3)}$. — On

l'obtient, comme l'isomère décrit plus haut, au moyen d'acide p.-toluïque et d'acide gallique. Il fond à 275° et se sublime à une température beaucoup moins élevée en aiguilles ramifiées, de couleur orangée. Son dérivé acétylique fond à 203-208° en se décomposant.

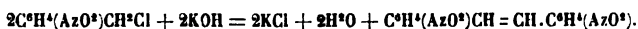
Méthylantragallols 2 et 4 (2 et 4 indiquent la position du groupe méthyle). — Ces deux substances se forment en même temps en partant d'acide m.-toluïque; leur séparation, très pénible, doit être effectuée par des cristallisations répétées de leurs dérivés acétylés dans l'alcool acidifié par l'acide acétique.

Un des isomères fond à 312-313°; son dérivé acétylé cristallise en aiguilles, fusibles à 188-190°.

L'autre fond à 235-240°; son dérivé acétylé cristallise en prismes fusibles à 217-218°.

G. DE B.

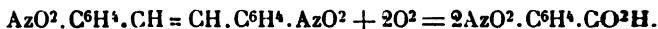
Note sur la préparation des stilbènes substitués au moyen des dérivés de substitution du benzyle; K. ELBS [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 34, p. 340]. — On sait que Strakosch a donné un procédé de préparation du p.-dinitrostilbène par l'action de la potasse sur le chlorure de p.-nitrobenzyle. La réaction est exprimée par l'équation



L'auteur a cherché à étendre cette réaction à la préparation d'autres stilbènes substitués. A cet effet, il a traité le bromure de p.-bromobenzyle par la potasse alcoolique au réfrigérant ascendant. La réaction est toute différente de celle de Strakosch. Le produit de la réaction, soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, fournit un résidu incristallisable, dont la nature n'a pu être établie. Il passe avec l'eau un liquide huileux, qui, séché et fractionné au thermomètre, donne, à 235-237°, un liquide huileux ayant la composition du p.-bromobenzoate d'éthyle; et au-dessus de 237°, un produit qui cristallise dans le récipient, et qui n'est autre que l'alcool p.-bromobenzyle fusible à 69°. AD. F.

Recherches sur les stilbènes substitués; K. ELBS et F. BAUER [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 34, p. 343]. — P.-dinitrostilbène. — On le prépare, suivant les indications de Strakosch, en partant du chlorure de p.-nitrobenzyle. Ce corps est assez soluble dans l'acide sulfurique concentré; 100 parties de sulfure de carbone en dissolvent 0,209 à 17°; 100 parties de chloroforme, 1,139 parties à 19°.

Le permanganate de potassium est presque sans action sur lui, même à l'ébullition; l'acide chromique, en solution acétique, le transforme en acide p.-nitrobenzoïque, suivant l'équation



Traité à froid par les vapeurs de brome, à la lumière directe du soleil, le p.-dinitrostilbène fournit un produit d'addition $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^2$, poudre blanche, cristalline, à peu près insoluble dans la plupart des réactifs; son point de fusion est situé au-dessus de 300°, mais ne peut être observé exactement, car la décomposition commence à 110°.

Traité par l'acétate de potassium en solution acétique, le dibromure précédent se convertit en *acétate de p.-dinitrohydrobenzoïne* $(\text{AzO}^2).\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}(\text{CO}^2\text{CH}^3)-\text{CH}(\text{CO}^2\text{CH}^3)-\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^2)$; ce corps se présente en cristaux indistincts, qui brunissent à 210° et fondent vers 340°; il est soluble à chaud dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'éther acétique.

P.-dinitrotolane $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}\equiv\text{C}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^2$. — On l'obtient en décomposant par la chaleur le dibromure de dinitrostilbène. Il se sublime en belles aiguilles jaunes, fusibles à 288°, très solubles dans l'éther.

AD. F.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 48. — De la présence de l'acide β -oxybutyrique lévogyre dans le sang d'un diabétique; par M. Louis HUGOUNENQ.

Külz, Minkowski et Stadelmann ont reconnu la présence d'une forte proportion d'acide β -oxybutyrique lévogyre dans l'urine de certains diabétiques. J'ai eu l'occasion de vérifier et de confirmer les faits avancés par ces chimistes, en ce qui concerne l'urine, et de constater ensuite que le sang d'un diabétique dont l'urine renfermait de l'acide β -oxybutyrique présentait, lui aussi, une assez forte proportion de cet acide.

Comme cette recherche n'avait jamais été faite, comme d'autre part on n'avait pas jusqu'ici rencontré dans le sang diabétique de substance qui le différenciât du sang normal, je crois devoir publier la méthode que j'ai suivie pour caractériser l'acide β -oxybutyrique.

Le sang, conservé au contact de l'éther jusqu'à disparition du sucre, est chauffé au bain-marie dans une capsule de porcelaine jusqu'à dessiccation presque complète : le coagulum est épuisé par l'eau bouillante. On filtre, le liquide passé est précipité par son volume de sous-acétate de plomb, et la moitié de son volume d'ammoniaque. On filtre et on examine au polarimètre; si le sang contient de l'acide β -oxybutyrique, on constate une déviation très nette du plan de polarisation de la lumière vers la gauche.

Cette preuve ne suffit cependant pas pour affirmer la présence de l'acide β -oxybutyrique; il faut avoir recours à une réaction. Une seconde portion de sang est chauffée au bain-marie et traitée par l'eau bouillante comme la première : on filtre et on évapore au bain-marie presque à sec. Le résidu de cette évaporation est traité par son volume d'acide sulfurique concentré et soumis à la distillation.

On fractionne les produits distillés, et on soumet les différentes portions à l'action d'un mélange réfrigérant; il se forme des cristaux qu'on reprend par l'éther avec les précautions indiquées par Külz; l'éther les abandonne dans un état de pureté suffisant pour qu'on puisse prendre leur point de fusion. Quand ils fondent à 70-71°, ils sont constitués par de l'acide crotonique lequel a pris naissance par déshydratation de l'acide β -oxybutyrique préexistant.

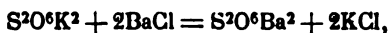
Le sang que j'ai examiné, traité comme je viens de l'indiquer, m'a permis de constater une déviation à gauche de $-0^{\circ},2$; en opérant sur un volume de sang exactement mesuré, et en étendant les solutions à un degré de dilution connu, on peut doser par le polarimètre l'acide β -oxybutyrique à l'aide de la méthode ci-dessus, Kütz ayant déterminé le pouvoir rotatoire de l'acide β -oxybutyrique lévogyre et l'ayant trouvé égal à $-23^{\circ},4$. Le sang sur lequel j'ai opéré contenait $4^{\text{sr}},27$ d'acide β -oxybutyrique par litre. Les cristaux d'acide crotonique que j'ai pu en retirer fondaient à $71^{\circ},5$.

L'urine de ce même malade, débarrassée par fermentation du sucre qu'elle renfermait, et examinée comme le sang, a donné une teneur en acide β -oxybutyrique de $4^{\text{sr}},48$ par litre.

Il peut paraître étrange de trouver dans le sang et dans l'urine des quantités à peu près équivalentes d'acide oxybutyrique. Ce fait, anormal en apparence, s'explique par l'état comateux où était plongé le malade; l'échantillon de sang a été pris au moment où l'élimination par les reins se faisait très mal.

N° 49. — Recherche qualitative des sulfites en présence des hyposulfites et des sulfates; par M. A. VILLIERS.

Lorsqu'on traite une solution d'un sulfite neutre alcalin par du chlorure de baryum, on obtient par double décomposition, du sulfite neutre de baryum insoluble, et du chlorure de baryum :



et la liqueur, fortement alcaline au début, devient exactement neutre au tournesol.

Si l'on traite de même une solution de bisulfite alcalin par du chlorure de baryum, il se forme encore du sulfite neutre de baryum, et la moitié de l'acide sulfureux reste en dissolution :



Il en résulte que, si l'on traite par le chlorure de baryum un mélange de sulfite et de bisulfite alcalin, mélange qui possède une réaction nettement alcaline, même lorsque la proportion de sulfite est faible, la solution devient acide après l'addition du chlorure de baryum et contient de l'acide sulfureux libre.

Sur ces faits, on peut fonder un procédé rapide et commode pour la recherche des sulfites en présence des hyposulfites, qui dégagent, comme les premiers, de l'acide sulfureux par l'action des acides. Il suffit de neutraliser la solution du mélange de ces sels par de l'acide chlorhydrique, si le mélange est alcalin, en évitant avec soin un excès d'acide, et de la précipiter ensuite par le

chlorure de baryum. La liqueur, qui devient acide et contient de l'acide sulfureux est soumise à la distillation. L'acide sulfureux est entraîné dans les premières portions du liquide distillé et peut y être caractérisé. On peut aussi traiter la liqueur filtrée par l'iodure de potassium ioduré et y rechercher la présence de l'acide sulfurique.

Le même procédé est applicable en présence des sels de la série thionique qui dégagent de l'acide sulfureux par l'action des acides.

N° 50. — Recherches sur les phosphates de baryte. Application à l'analyse acidimétrique; par M. A. VILLIERS.

I. — On sait que l'acide phosphorique se comporte assez nettement comme un acide bibasique, par rapport à la phtaléine du phénol. On peut doser l'acide phosphorique par un simple dosage volumétrique au moyen d'une solution de potasse ou d'eau de baryte titrées. Il se forme dans le premier cas du phosphate alcalin sensiblement neutre à la phtaléine; dans le second cas du phosphate bibarytique insoluble, et la fin de la réaction est nettement indiquée. Il semble d'après cela que le dosage acidimétrique d'un acide tel que l'acide chlorhydrique, sulfurique, acétique, etc., en présence d'un sel tel que le phosphate bisodique, doive se faire sans difficulté, et en réalité il en est ainsi si l'on opère avec une solution titrée de potasse. Les choses se passent différemment avec l'eau de baryte: si après avoir saturé un certain volume d'acide chlorhydrique avec de l'eau de baryte, en présence de la phtaléine, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une coloration rouge, on ajoute du phosphate bisodique, l'addition de ce corps, sensiblement neutre, et même très légèrement alcalin par rapport à la phtaléine, produit le même effet que l'addition d'un acide, et il faut ajouter, pour obtenir la saturation, une nouvelle quantité d'eau de baryte.

M. Joly (*C. R.*, t. **103**, p. 1129) avait déjà signalé cette acidité de la liqueur résultant du mélange d'une solution de chlorure de baryum et de phosphate bisodique. Mais l'explication de ce phénomène me paraît devoir être un peu différente de celle qu'il en a donnée.

Si, dans la liqueur acide résultant du mélange d'une solution de chlorure de baryum et de phosphate de soude additionnée de phtaléine, on ajoute peu à peu de l'eau de baryte, les premières portions amènent assez rapidement l'apparition d'une teinte rouge, mais celle-ci n'est pas persistante, et après cinq à dix minutes, elle disparaît, et il faut ensuite ajouter une quantité notable d'eau de baryte pour obtenir une teinte rouge persistante. La quantité nécessaire pour arriver à ce dernier résultat varie avec

les proportions de phosphate bisodique et de chlorure de baryum. En présence d'un grand excès de phosphate de soude, le précipité final qui se produit, soigneusement lavé à froid et desséché à 120-130°, a une composition constante et correspondant à la formule d'un phosphate mixte de baryte et de soude,

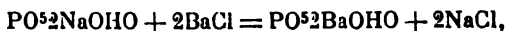


ainsi que le montre l'analyse de ce précipité :

	I.	II.	Calculé.
PO ⁵	27.72	28.08	27.84
BaO.....	60.60	60.81	60.00
NaO.....	11.54	11.44	12.16
	<u>99.86</u>	<u>100.33</u>	<u>100.00</u>

Il se forme d'après les équations suivantes :

Quand on fait agir en premier lieu le phosphate bisodique sur le chlorure de baryum, il se produit principalement du phosphate bibarytique et du chlorure de sodium :

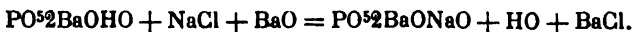


ainsi que le montrent les analyses du précipité obtenu. Cependant l'acidité de la liqueur résultante indique la formation d'un phosphate trimétallique mettant en liberté une quantité correspondante d'acide. Ce phosphate trimétallique n'est pas du phosphate tribarytique, car l'analyse du précipité m'a montré qu'il ne contenait jamais plus de baryte que ne l'indique la composition $\text{PO}^5_2\text{BaOHO}$, même lorsqu'on sépare le précipité de l'eau-mère par une filtration immédiate; mais j'y ai trouvé des traces de soude, environ 0,4 à 0,5 0/0, lorsque le chlorure de baryum et le phosphate de soude sont en proportion équivalente, et cette quantité est plus grande en présence d'un excès de phosphate de soude, et peut atteindre 4 0/0. Cela semble indiquer que l'acidité de la liqueur est due à la formation de phosphate de baryte et de soude, d'après l'équation :



ce phosphate se formant du reste dans des proportions faibles, limitées par la mise en liberté d'acide, mais suffisantes pour expliquer l'action de la liqueur sur la phthaléine.

En second lieu, l'eau de baryte réagissant sur le phosphate bibarytique en présence du chlorure de sodium, donne naissance au phosphate $\text{PO}^5_2\text{BaONaO}$:



II. — Le phosphate de baryte et de soude a déjà été obtenu par M. de Schulten à l'état hydraté et cristallisé, mélangé avec un peu

de silice, par l'action du phosphate de soude sur un mélange de silicate de soude et d'eau de baryte (*Bull. Soc. chim.*, t. 39, p. 500).

Il se produit aussi à l'état amorphe, simplement par l'action de l'eau de baryte sur le phosphate de soude, et le précipité ainsi obtenu contient, après lavage et dessiccation à 120°, de 10 à 11 0/0 de soude. On voit que, préparé de la sorte, il n'est pas absolument pur. Ce n'est qu'en présence d'un très grand excès de baryte que l'on obtient du phosphate tribarytique sensiblement dépourvu de soude et contenant la proportion théorique de baryte.

Il paraît même se produire en petite quantité dans la précipitation du chlorure de baryum par le phosphate trisodique, car le précipité contient un peu de soude et une quantité de baryte inférieure à celle qui correspond à la formule PO^5BaO .

Le phosphate mixte de baryte et de soude s'obtient par le procédé que j'ai indiqué plus haut, consistant à précipiter une solution de chlorure de baryum, additionné d'un peu de phtaléine, par un grand excès de phosphate de soude; ajouter de l'eau de baryte jusqu'à apparition de la teinte rouge; puis, lorsque le mélange s'est décoloré au bout de quelques minutes, ajouter peu à peu de l'eau de baryte jusqu'à ce qu'on obtienne une coloration rouge persistante.

La réaction qui donne naissance au phosphate $\text{PO}^5_2\text{BaONaO}$ ne se produit pas, ou ne se produit qu'incomplètement, avec le phosphate bibarytique anciennement précipité et cristallisé, ce qui est un indice de la modification que ce dernier éprouve par l'action du temps.

III. — Le phosphate de baryte et de soude ainsi obtenu, vu au microscope, se présente sous la forme de grains arrondis, sur lesquels les plus forts grossissements ne mettent pas en évidence de faces cristallines. Il n'est pas sensiblement attaqué par l'eau froide, et on peut l'obtenir à l'état de pureté par un lavage suffisant à la température ordinaire. A chaud, l'eau le décompose partiellement et lui enlève 12 à 13 0/0 de la soude qu'il contient.

IV. — *Application aux dosages acidimétriques.* — Les faits précédents montrent qu'on ne peut doser volumétriquement un acide libre, en présence du phosphate bisodique, au moyen d'une solution titrée d'eau de baryte, même en se servant comme indicateur de la phtaléine du phénol, réactif par rapport auquel le phosphate bisodique est sensiblement neutre. Il en sera de même du dosage de l'acide phosphorique en présence d'un sel alcalin.

Ces dosages pourront être effectués assez exactement avec une solution titrée de potasse.

N° 54. — Recherches relatives au procédé proposé par M. Roussan pour le traitement des phlegmes ; par M. l'abbé L. GODEFROY.

Les phlegmes renferment toujours, outre l'alcool, un certain nombre de matières étrangères que l'on ne peut séparer entièrement par la distillation ; aussi les alcools d'industrie contiennent-ils habituellement des produits qui les rendent désagréables ou toxiques.

J'ai eu l'occasion d'essayer récemment deux échantillons d'alcool de topinambour provenant d'une distillerie : ils contenaient de l'aldéhyde en quantité très appréciable, et cependant l'un d'eux avait été rectifié deux fois.

Plusieurs traitements chimiques ont été proposés pour transformer ou détruire ces matières étrangères.

L'un des plus simples et qui semble donner les meilleurs résultats est celui qui a été proposé dès 1874 par M. Roussan. Ce procédé consiste à rendre les phlegmes alcalins à l'aide d'un lait de chaux, et à les traiter par une petite quantité de chlorure de chaux (60 à 75^{gr} par hectolitre). La réaction a lieu à froid, et l'odeur des phlegmes change presque aussitôt.

J'ai fait quelques expériences dans le but de rechercher quelle pouvait être l'action du chlorure de chaux sur les phlegmes.

J'ai distillé 800 grammes de phlegmes de betteraves à l'aide d'un appareil Lebel-Henninger à quatre boules, et j'ai recueilli successivement dix fractions de 50 grammes.

J'ai ensuite distillé 800 autres grammes de phlegmes préalablement traités par la méthode de M. Roussan.

Enfin, j'ai soumis les différentes fractions obtenues à un examen dont voici le résultat :

Les huit premières fractions non traitées réduisent nettement l'azotate d'argent ammoniacal, ce qui indique la présence de l'aldéhyde : la première fraction contient même une quantité de cette substance, suffisante pour être appréciable au goût et à l'odorat. La dixième fraction est formée d'eau renfermant quelques matières étrangères.

Les fractions qui ont subi le traitement ont une tout autre physionomie. Les deux premières seulement réduisent l'azotate d'argent ammoniacal ; mais, ni l'une, ni l'autre, ne présente l'odeur de l'aldéhyde.

La dixième fraction, au lieu d'être formée d'eau, est presque exclusivement composée d'alcool. Aucune ne renferme ni produits organiques chlorés, ni matières irritantes en quantité appréciable.

Le chlorure de chaux, introduit en petite quantité dans les phlegmes alcalins, produit donc deux effets différents et fort avantageux : 1° il fait disparaître une notable quantité d'aldéhyde ; 2° il

donne un rendement plus considérable en alcool. L'augmentation de rendement, qui peut atteindre 6 à 7 0/0, a été constatée industriellement.

Pour déterminer directement l'action du chlorure de chaux alcalin sur l'aldéhyde, j'ai fait l'expérience suivante :

J'ai versé dans un ballon muni d'un appareil à reflux 40 grammes d'aldéhyde pure, puis j'ai ajouté une solution de chlorure de chaux, rendue fortement alcaline par addition préalable de chaux éteinte. L'aldéhyde est entrée aussitôt en ébullition : la réaction étant terminée au bout de quelques minutes, j'ai soumis le résultat à la distillation fractionnée. J'ai recueilli d'abord une petite quantité d'aldéhyde ayant échappé à la réaction ; puis, entre 85° et 90°, un liquide légèrement visqueux renfermant de l'eau, et un liquide non chloré, extrêmement réducteur et sur lequel agit faiblement le chlorure d'acétyle. Il est resté dans le ballon une matière huileuse qui ne peut être distillée sans décomposition.

L'aldéhyde a donc été très probablement transformée en produits d'oxydation : ces derniers ont des points d'ébullition plus élevés, ils se séparent facilement de l'alcool par distillation.

En résumé le procédé de M. Roussan est simple, peu coûteux, et les résultats obtenus sont de nature à attirer l'attention des chimistes et des industriels.

N° 52. — Sur les matières fluorescentes ;
par M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

Dans le *Bulletin de la Société chimique* du 20 mars 1887 (p. 385), il est dit, en parlant de mes recherches sur la fluorescence des composés du manganèse : « Quoique le sulfate et l'oxyde salin de manganèse ne donnent pas de fluorescence, leur présence dans d'autres composés détermine ou exalte considérablement la fluorescence de ceux-ci. »

On pourrait, d'après cette phrase, m'attribuer l'opinion que les matières actives, le manganèse en particulier, possèdent, dans certains cas du moins, la propriété d'exalter, de renforcer beaucoup, une fluorescence préexistante de la substance à laquelle sont ajoutées les traces de matière active.

N'ayant pas cette opinion, je prends la liberté de rappeler aux personnes qui s'occupent des fluorescences, que je considère au contraire les matières actives comme produisant des fluorescences qui ne préexistent point dans les substances servant de dissolvants solides, et qu'on ne saurait obtenir, même faiblement, en dehors de la présence de ces matières actives.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Remarques sur les formules relatives à l'influence des produits de la réaction sur les constantes des vitesses de réaction ; F. URECH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 234). — L'auteur fait remarquer que, dans certaines réactions, les produits formés causent une influence perturbatrice sur les vitesses normales, en sorte que la formule fondamentale

$$k = \log \text{nat} \left(\frac{u_0 v}{v_0 u} \right) \frac{1}{t},$$

n'est plus applicable ; c'est ce qui se passe dans la bromuration des acides gras (*Ibid.*, t. 19, p. 531) ; il y a lieu d'employer alors, en appelant w la quantité d'acide bromhydrique engendrée, la formule plus compliquée :

$$k = \log \left(\frac{u_0 v}{v_0 u} w^{1/2} \frac{1}{t} \right).$$

Cette formule rend bien compte du phénomène dans le cas. par exemple, de l'acide isobutylformique.

L'auteur propose du reste (*Ibid.*, t. 19, p. 1705 ; *Bull.*, t. 46, p. 507), l'expression plus générale encore :

$$k = \log \left[\frac{u_0}{v} \frac{u' + \sum_0^\infty \Delta u'}{u'_0 + \sum_0^\infty \Delta u'_0} \frac{1}{t} \frac{w^x}{u^m (u' + \sum_0^\infty \Delta u')^r} \right].$$

Dans le cas où la réaction a lieu en présence d'une grande quantité d'eau, on peut prendre la formule simple :

$$k = \log \left(\frac{u_0 v}{v_0 u} \right) \frac{1}{t}.$$

L. B.

Sur la dissociation du phosphate de sodium, et sur la mesure déduite de sa tension de vapeur pour l'affinité chimique de l'eau de cristallisation ; W. MÜLLER-ERZBACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 137). — L'auteur a appliqué sa méthode d'évaporation comparée à l'étude de la dissociation des hydrates cristallins formés par le phosphate disodique, laquelle a, comme on sait, été l'objet de recherches clas-

siques de la part de M. Debray; celui-ci avait trouvé des nombres conduisant à admettre que pour le sel de 7 à 12 molécules d'eau, entre les limites de température 12°,3 et 40°, l'affinité entre le sel et l'eau varie entre 5^{cal},4 et 1^{cal},7.

Les recherches de l'auteur sont résumées dans un tableau comprenant deux parties, la première relative aux degrés d'hydratation compris entre 7 et 12H²O, la seconde entre 2 et 7H²O. La première colonne du tableau renferme la température moyenne T de chaque expérience; la deuxième la tension f de l'eau non combinée; la troi-

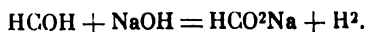
sième, la tension relative $\frac{f}{F}$ trouvée par l'évaporation; la quatrième,

la tension f_1 calculée d'après cela pour l'eau combinée; la cinquième, la température T₁ pour laquelle l'eau non combinée acquerrait la tension maxima f_1 . La sixième colonne est relative au produit formé en multipliant dans chaque expérience la différence T-T₁ par 0,502; chaleur spécifique de l'eau prise à l'état solide: ce nombre mesure en calories l'énergie chimique relative à la formation de l'hydrate. Dans la première partie du tableau (7 à 12 H²O) les valeurs de 0,502(T-T₁) pour des températures variant de 13°,8 à 59°,8, ont pour moyenne 4,3, avec des écarts compris entre 0,4 et +1,1; dans la deuxième partie (2 à 7 H²O), les températures variant de 17°,5 à 61°,8, on a une moyenne de 10,1, avec écarts compris entre -1,2 et +1,5.

Les températures avaient toujours été déterminées par le poids de l'eau évaporée. L'auteur déduit de cette série d'expériences que, *entre 13° et 62°, l'affinité chimique entre le phosphate disodique et son eau de cristallisation est très sensiblement constante*. Ces résultats sont conformes à ceux que M. Debray avait trouvés pour le sulfate de sodium; dans les deux sels, la dissociation varie de la même manière avec la température.

L. B.

Sur quelques actions catalytiques; O. LOEW (D. ch. G., t. 30, p. 144). — Quand on mélange une solution à 15 0/0 d'aldéhyde formique avec son volume d'une lessive de soude concentrée, la réaction, nulle à la température ordinaire, fournit à chaud de l'acide formique et de l'alcool méthylique, sans dégagement de gaz. Mais, si l'on ajoute un peu d'oxyde cuivreux, il se fait au bout de quelques minutes un vif dégagement d'hydrogène, la température s'élève et il se fait du formiate de sodium:



Il est à remarquer qu'aucun autre oxyde métallique ne donne

lieu à une semblable action de présence sur le mélange en question : ainsi l'oxyde mercurique est réduit sans dégagement de gaz. L'auteur admet que l'oxyde cuivreux est d'abord réduit à l'état de cuivre extrêmement divisé, et que celui-ci agit par sa présence. De fait le cuivre réduit du sulfate par le zinc et le noir de platine agit de même, mais bien moins vivement.

On peut rapprocher les faits qui précèdent du suivant : l'hydroxylamine, assez stable en solution étendue, se dédouble brusquement en ammoniacque, azote et eau, lorsqu'on l'additionne d'un peu de soude et de noir de platine.

L. B.

Sur l'électrolyse des substances organiques ; J. HABERMANN (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 529-552). — Nous ne pouvons que renvoyer à ce long mémoire pour le détail des expériences. Voici les résultats obtenus :

Alcool et acide sulfurique. — L'électrolyse d'un mélange, en proportions variables, d'alcool absolu et d'acide sulfurique fournit au pôle négatif un dégagement d'hydrogène presque pur ; le liquide renferme, après l'électrolyse : de l'aldéhyde, de la résine d'aldéhyde et de l'acide éthylsulfurique.

Alcool et éthylate de sodium. — Les produits formés sont : de l'hydrogène, du carbonate de sodium, une résine aldéhydique insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et une résine aldéhydique soluble dans l'alcool et dans l'éther et présentant l'odeur de l'aldéhyde cinnamique.

Alcool et acétate de potassium. — Les produits formés sont : du gaz des marais (ou un mélange à volumes égaux d'hydrogène et d'éthane), de l'acide carbonique, de l'éthylcarbonate de potassium, et un peu d'éther acétique.

Alcool méthylique et acétate de potassium. — On obtient : de l'hydrogène, de l'éthane, de l'acide carbonique, du carbonate et du méthylcarbonate de potassium.

L'électrolyse d'un mélange d'acétate de potassium et d'alcool propylique ou butylique a fourni des résultats qui manquent de netteté.

AD. F.

**Sur les dérivés organiques du bismuth et l'atomi-
cité de cet élément ; A. MICHAELIS** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 52). — L'étude des dérivés organiques des éléments du groupe de l'azote a prouvé que la pentavalence de ces éléments est beaucoup exaltée par la présence de radicaux organiques ; parmi ces derniers, les radicaux aromatiques ont plus d'influence au point

de vue de l'atomicité que les radicaux de la série grasse. Ainsi, tandis que le chlorure d'arsenic AsCl_3 ne fournit pas de pentachlorure, le chlorure de méthylarsonium CH_3AsCl_2 peut donner un tétrachlorure CH_3AsCl_4 , stable seulement à froid et se décomposant à la température ordinaire en chlorure de méthyle et en chlorure d'arsenic. En revanche, le chlorure de phénylarsonium $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$ forme également un tétrachlorure $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_4$, très stable, ne se décomposant qu'à une température élevée en vase clos.

L'auteur a étendu ces expériences aux composés aromatiques du bismuth; la triphénylbismuthine peut s'unir au chlore et au brome en donnant des dérivés très stables, ayant pour formule $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiCl}_2$ et $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiBr}_2$.

Le bismuth est donc un élément pentavalent, et, à ce point de vue, complètement analogue à l'arsenic et à l'antimoine (voy. p. 605).

G. DE B.

Action de la lumière sur une dissolution alcoolique de nitrobenzine; G. CIAMICIAN et P. SILBER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2899). — En exposant pendant cinq à six mois à la lumière solaire directe une dissolution alcoolique de nitrobenzine, on remarque une coloration brune. On ajoute de l'acide sulfurique étendu et on distille le liquide; on peut facilement décèler l'aldéhyde dans les premiers produits de la distillation. Lorsque la totalité de la nitrobenzine inaltérée a été distillée, on rend le liquide alcalin, et on distille dans un courant de vapeur d'eau; il passe quelques gouttes d'une huile plus lourde que l'eau, qui renferme de l'aniline; à côté de cette base, il se forme un corps à odeur quinoléique, qui n'a pu être étudié en raison de la petite quantité de produit soumise à l'expérience. En résumé, sous l'action de la lumière solaire, l'alcool est oxydé aux dépens de la nitrobenzine qui se transforme en aniline et en bases quinoléiques.

G. DE B.

L'ozone atmosphérique et ses relations avec l'électricité atmosphérique et la formation des orages; C. WURSTER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3208). — L'auteur signale dans son papier à la tétraméthylparaphénylène-diamine un réactif d'une exquise sensibilité pour la recherche de l'ozone atmosphérique. Ce papier accuse une vive coloration bleu violet dans beaucoup de cas où les papiers ozonoscopiques connus ne sont pas modifiés, et il est déjà décoloré par oxydation totale alors

que les précédents commencent à peine à se modifier. On peut encore reconnaître l'ozone atmosphérique au moyen d'un papier ammoniacal renfermant l'un des réactifs de Griess; on met alors à profit la transformation de l'ammoniaque par l'ozone en acide azoteux.

Nous ne pouvons ici entrer dans de longs détails au sujet de la partie météorologique du mémoire qui est de beaucoup la plus étendue. L'auteur conclut de ses observations que la production atmosphérique de l'ozone n'est pas due au dégagement d'électricité. D'après lui, l'ozone se forme par insolation de l'oxygène atmosphérique; quant à l'électricité atmosphérique, elle est due pour la plus grande part à l'inégal échauffement des régions claires ou nuageuses, et aussi à la décomposition de l'ozone, dont l'énergie chimique se transformerait en électricité.

L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les combinaisons azotées de l'or; F. RASCHIG (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 235, p. 341 à 368). — C'est à Dumas qu'on doit les seules connaissances relatives à la composition de l'or fulminant. L'auteur a repris cette étude. Il se base, pour faire l'analyse de ce composé, sur sa décomposition par l'acide chlorhydrique. La solution obtenue renferme du chlorure d'or et du sel ammoniac; l'auteur y dose l'or en le réduisant par l'acide sulfureux, puis l'azote à l'état de chloroplatinate d'ammonium. Les différents oxydes d'or fournissent, par l'action de l'ammoniaque, des composés explosifs. L'or fulminant, obtenu avec les oxydes inférieurs, ne se dissolvant pas intégralement dans HCl, une partie de l'or se sépare immédiatement à l'état métallique.

Oxydure d'or Au^3O . — Il a été préparé en traitant une solution de trichlorure d'or par une quantité de nitrate mercurieux, dissous dans l'acide azotique faible, insuffisante pour précipiter tout l'or. L'auteur a confirmé la formule Au^2O , ou AuOH pour l'hydrate, indiquée par Figuier; il en a fait l'analyse en le faisant bouillir avec HCl étendu; la quantité d'or mise en liberté est les deux tiers de l'or entré en dissolution, conformément à l'équation



L'hydrate séché sur l'anhydride phosphorique renferme $\text{Au}^2\text{O} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Par une digestion prolongée avec de l'ammoniaque concentrée, il devient d'un noir foncé. Le composé fulminant produit renferme l'or et l'azote dans le rapport de 3 à 2, ce qui correspond à la formule d'une *sesqui-aurosamine* $Au^3Az^2H^3$ ou $Au^3Az.AzH^3$. L'eau bouillante lui enlève la moitié de l'azote pour donner le composé Au^3Az . Cette *triaurosamine* est stable vis-à-vis des acides étendus. L'eau froide agit après quelques jours comme l'eau bouillante, et les acides étendus n'enlèvent pas plus d'ammoniaque au composé. La *sesqui-aurosamine* renferme $4H^2O$, tandis que la *triaurosamine*, séchée en présence de P^2O^5 , renferme $5H^2O$. L'action de l'eau paraît donc produire le remplacement de AzH^3 par H^2O . La *sesqui-aurosamine* ne détone pas par le frottement; elle déflagre au contact d'un fer rouge.

La composition de la *sesqui-aurosamine* rappelle celle de l'iodure d'azote $AzI^3.AzH^3$; l'analogie se poursuit dans les dérivés obtenus par l'action de la méthylamine sur l'iode ou sur l'oxydure d'or. Tandis que l'iode fournit le composé CH^3AzI^3 , l'oxyde Au^2O se dissout en partie dans une solution concentrée de méthylamine; le reste se convertit en un produit noir, peu explosible, CH^3AzAu^3 . L'eau bouillante convertit ce corps en un composé renfermant l'or et l'azote dans le rapport de 4 à 1.

Protoxyde d'or AuO . — L'hydrate de cet oxyde, dont l'existence a été récemment mise hors de doute par M. Schottlaender (t. 40, p. 369), est converti par l'ammoniaque concentrée, sans changement d'aspect, en un produit très explosible $\left(\frac{Au}{Az} = 2,90 \text{ à } 3,15\right)$ auquel l'eau bouillante enlève la moitié de l'azote. Les flocons bruns ainsi produits renferment le rapport $Au : Az = 3 : 1$. Le composé primitif peut être envisagé comme renfermant $[Au''(OH)]^3Az.AzH^3$; en nommant le reste $Au'' - OH$ *hydrauryle*, ce composé serait la *sesquihydraurylamine*, et le produit modifié par l'eau, la *trihydraurylamine*. Mais il est à remarquer que la présence des groupes hydroxyles n'est pas démontrée.

La méthylamine donne un corps noir, peu explosible, qui, d'après le rapport de l'or à l'azote, est probablement $CH^3.Az \begin{smallmatrix} Au''(OH) \\ Au''(OH) \end{smallmatrix}$ ou $CH^3.Az \begin{smallmatrix} Au \\ Au \end{smallmatrix} O$. L'eau bouillante enlève la moitié de l'azote à l'état de méthylamine. La diméthylamine est à peu près sans action sur le protoxyde d'or.

Sesqui-oxyde d'or Au^2O^3 . — Dumas a assigné à l'or fulminant qui en provient, la composition $2[Au'''Az.AzH^3].3H^2O$. Quant à la

formule qu'il a donnée de l'or fulminant obtenu à l'aide de AuCl^3 , elle représente un mélange de cet azoture avec un azoture chloré. Sa composition varie, du reste, suivant les circonstances. En versant une solution de AuCl^3 dans de l'ammoniaque concentrée, on obtient un précipité à peu près exempt de chlore, dont la composition est à peu près celle de l'or fulminant obtenu par Au^2O^3 , et pour lequel l'auteur confirme la formule de Dumas; seulement, il est jaunâtre au lieu d'être vert olive. Par contre, si l'on précipite incomplètement une solution de chlorure aurique par AzH^3 , on obtient un précipité jaune, très difficile à filtrer et qui, d'après les rapports de l'or à l'azote et au chlore, est le *chlorimidure aurique* $\text{Au}'' \begin{smallmatrix} \text{AH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$.

L'or fulminant AuAz^3H^3 , ou $\text{Au}''' \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzH}^3 \end{smallmatrix}$ (*auridiamine*), est beaucoup plus stable à l'égard de l'eau et des acides que ceux qui dérivent des oxydes inférieurs. L'eau bouillante ne lui fait perdre que très peu d'ammoniaque. L'acide azotique en enlève un peu plus et rend le produit plus explosif, en même temps qu'il prend un peu d'acide azotique et devient brun; l'acide sulfurique étendu agit d'une manière analogue en donnant un dérivé renfermant $(\text{AuAz}^3\text{H}^3)^2\text{SO}^4\text{H}^2$. L'or fulminant est donc doué de caractères basiques.

Tous ces composés fulminants sont solubles dans le cyanure de potassium.

Le *bioxyde d'or* AuO^2 , signalé par M. Prat, est simplement du sesqui-oxyde, ou son hydrate AuO^2H , ainsi que le montre l'action réductrice de l'acide oxalique.

L'auteur combat enfin l'existence de l'acide aurique Au^3O^5 , de Figuier.

ED. W.

Sur le poids atomique de l'or; G. KRÜSS (*D. ch. G.*, t. 20, p. 205). — Le poids atomique de l'or a été l'objet d'assez nombreuses déterminations (22) par des méthodes variées; on hésite aujourd'hui entre 196,197 et 198 (199 dans le tableau de M. Mendéléeff). Les nombres qui se rapprochent le plus des précédents sont ceux trouvés par Berzélius en 1813 et 1844 (196,7 et 196,2) et par Levol en 1850 (195,8); depuis on n'a pas fait de nouvelles déterminations. L'auteur a repris ces recherches; il s'est attaché d'abord à faire usage d'or parfaitement débarrassé de métaux de la famille du platine. Les méthodes de séparation employées à cet effet ont fait l'objet d'un travail en commun avec M. L.

Hoffmann (*Lieb. Ann. Ch.*, 1887). Les produits employés ont été le *chlorure aurique* et le *bromaurate de potassium* ; il y a eu cinq séries de déterminations :

I. *Rapport de l'or au chlore dans le chlorure aurique.* — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur de l'or très divisé, et qu'on a soin d'observer les conditions précisées par M. J. Thomsen (*Bull.*, t. 22, p. 50), on obtient principalement du *chloraurate aureux* Au^3Cl^4 , mélangé d'un peu de chlorure aurique rouge brun et cristallin, et de chlorure aureux vert jaunâtre ; la composition de l'ensemble n'est jamais bien définie. Mais il suffit de reprendre la masse par l'eau chaude pour qu'il se dissolve du chlorure aurique pur, exempt de chlore, d'acide chlorhydrique, et de chlorure aureux, en même temps qu'il se dépose de l'or métallique. L'auteur a donc préparé des échantillons de ce chlorure salin Au^3Cl^4 , les a fait balayer à froid par un courant d'air desséché à l'acide sulfurique et à l'anhydride phosphorique, puis les a laissés quelques jours sous une cloche renfermant de la chaux sodée. Après avoir ainsi purgé le produit des dernières traces de chlore libre, il a traité par l'eau chaude, filtré, dosé l'or précipité de la liqueur par l'acide sulfureux et le chlore par l'azotate d'argent. Le poids atomique ainsi trouvé pour l'or au moyen du rapport $\text{Au} : \text{Cl}^3$ est 196,622.

II. *Dosage de l'or dans le bromaurate de potassium.* — Le bromaurate potassique KAuBr^4 a été préparé en mélangeant de l'or divisé, du brome et du bromure de potassium en solution aqueuse ; ce sel est très peu hygroscopique, de composition bien constante. On a dosé l'or renfermé dans une prise d'essai de ce chlorure double, soit en réduisant la solution par SO^2 , soit en réduisant à sec par l'hydrogène et lessivant le résidu pour enlever KBr . De ces analyses on a déduit le poids atomique 196,74.

III. *Rapport de l'or au brome dans KAuBr^4 .* — L'or a été précipité par l'acide sulfureux ; le brome, par le nitrate d'argent. Poids atomique trouvé : 196,748.

IV. *Rapport de l'or au brome du bromure de potassium dans KAuBr^4 .* — On a réduit le bromure double par l'hydrogène sec et on a repris la masse par l'eau ; on a pesé le résidu d'or, et dosé le brome dans la liqueur ; du rapport $\text{Au} : \text{Br}$ ainsi mesuré, on a déduit le poids atomique, 196,619.

V. *Rapport de l'or au bromure de potassium dans KAuBr^4 .* — Réduisant comme plus haut, et lessivant, on a pris le rapport $\text{Au} : \text{KBr}$ de la partie insoluble à la partie soluble, et on a trouvé ainsi le poids atomique, 196,697.

En résumé, l'auteur déduit de trente expériences variées la valeur moyenne 196,669 pour le poids atomique de l'or ; discutant ses résultats, l'auteur adopte le nombre 196,64, l'erreur relative commise n'atteignant pas 0,0004.

L. B.

Sur le chlorure aurique sublimé; G. KRÜSS (*D. ch. G.*, t. 20, p. 211). — M. Debray a annoncé (*C. R.*, t. 69, p. 985) que lorsqu'on fait passer du chlore sur des feuilles d'or chauffées vers 300°, il se sublime de petites quantités de chlorure aurique en cristaux volumineux ; un peu après, Prat ayant répété l'expérience, conclut à la formation, dans ces circonstances, d'un chlorure supérieur à AuCl^3 (*Ibid.*, t. 70, p. 840).

Pour élucider la question, l'auteur a fait passer, sur de la poudre d'or pur séchée à 180°, un courant de chlore pur et sec, assez rapide ; il a observé la série des phénomènes suivants : à 140-150°, vapeurs rouge brun se condensant en poussière orangée dans la partie froide du tube, puis arrêt de cette sublimation et transformation totale de la masse en Au^2Cl^4 rouge brun ; à 180-190°, malgré la présence d'un excès de chlore, réduction du chlorure salin en chlorure aureux AuCl , d'un vert jaunâtre, et en même temps sublimation d'un peu du chlorure volatil entraîné par le chlore ; à 220-230°, réduction totale du chlorure aureux à l'état d'or métallique ; enfin à 300°, température indiquée par M. Debray, réaction nulle. Lorsqu'on laisse la température s'abaisser progressivement, on voit se reformer successivement AuCl vers 220°, puis Au^2Cl^4 vers 180°. En recommençant une centaine de fois l'oscillation de la température entre 150 et 230°, on a pu recueillir 0^{re},12 environ du chlorure sublimé en aiguilles rouge brun, très brillantes.

Il est à remarquer qu'on ne peut avoir une sublimation continue, lorsqu'on maintient le tube à n'importe quelle température constante entre 140 et 230° ; on est obligé, pour recueillir le produit volatil, de faire osciller la température de manière à profiter de la décomposition de Au^2Cl^4 en AuCl . L'opération décrite plus haut a été répétée en vue de l'analyse du sublimé.

Pour cela, l'or était placé dans un tube, sur une longueur de 30 centimètres environ, entre deux tampons de coton de verre ; le tube était étiré ensuite, afin que le sublimé se rassemblât dans un étranglement. Le tube était fortement chauffé avant et après celui-ci, afin de bien isoler le sublimé. On fit, comme plus haut, osciller la température un grand nombre de fois dans chaque expérience (de 60 à 450 fois), puis le tube fut purgé de chlore, par un courant très lent et prolongé pendant des heures, d'air séché par

l'anhydride phosphorique et la chaux sodée. Enfin on coupa le tube en avant et en arrière du sublimé, et on reprit par l'eau, après avoir pesé. Il y eut dissolution totale, sans dépôt d'or ni formation de chlore ou d'acide chlorhydrique; on dosa le chlore et l'or dans la liqueur. On trouva comme teneur en or 64,94-65,01-64,89-64,74; (calculé pour AuCl_3 , 64,95; pour AuCl_2 , 73,54; pour AuCl , 58,15). Il se fait donc bien dans ces circonstances du chlorure aurique, et on voit que le degré supérieur de chloruration de l'or correspond à son plus haut degré d'oxydation.

L. B.

Réaction de l'eau oxygénée sur l'hydrate bismuthéux, nouvelle préparation facile de l'anhydride bismuthique et nouvelle réaction colorée du bismuth; K. HASEBROEK (*D. ch. G.*, t. 20, p. 213). — Lorsqu'on introduit dans un tube à essai du sous-nitrate de bismuth avec une solution faible d'eau oxygénée, alcalinisée par la potasse la soude ou l'ammoniaque, et qu'on chauffe légèrement, on voit le sous-nitrate se transformer en un corps jaune brunâtre, en même temps qu'il y a dégagement d'oxygène. On peut remplacer, dans cette expérience, le sous-nitrate par l'hydrate de bismuth. La réaction exige à la fois, pour se produire, la présence de l'eau oxygénée et celle d'un alcali libre.

Pour préparer des quantités notables du corps jaune, on additionne d'eau oxygénée une solution nitrique étendue de sous-nitrate de bismuth, on filtre et on reçoit le liquide dans une solution concentrée d'ammoniaque; il se fait aussitôt un beau précipité orangé; on ajoute de temps en temps une certaine quantité d'eau oxygénée. Après digestion dans son eau-mère, on recueille le précipité sur un filtre, on le lave à l'ammoniaque, puis à l'eau et on le dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique. On a ainsi une matière amorphe, brunissant par la chaleur et laissant à la calcination un résidu de Bi_2O_3 , insoluble dans l'eau et les alcalis, attaquant par les acides avec dégagement de gaz; avec les acides sulfurique ou azotique, coloration brune ou rouge brique, puis rose, dégagement d'oxygène; avec l'acide chlorhydrique, dégagement de chlore. Décompose vivement l'eau oxygénée, même neutre. Séchée à 110-120°, a perdu 1,30 à 1,72 0/0.

L'analyse du produit ainsi séché a fait voir qu'il ne renferme que des traces d'eau (0,1 à 0,2 0/0); de 82,7 à 84,6 0/0 de bismuth, 2 0/0 environ d'acide carbonique. L'auteur en conclut que la matière est constituée par de l'anhydride bismuthique Bi_2O_3 (83,87 0/0 de bismuth) renfermant un peu de carbonate de bismuthyle

$(\text{BiO})^*\text{CO}^3$, lequel provient de la carbonatation de l'alcali employé.

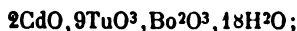
En opérant ainsi qu'il suit, l'auteur est arrivé à préparer l'anhydride bismuthique pur : on ajoute un grand excès d'eau oxygénée à une solution acide de sous-nitrate de bismuth, on filtre la liqueur et on la reçoit dans de l'ammoniaque au maximum de concentration; on abandonne vingt-quatre heures dans un vase bien clos; on filtre et on lave le plus rapidement possible, enfin on sèche dans le vide, puis à 120° . La matière ainsi préparée ne retient plus que des traces d'acide carbonique.

Ce procédé est, comme on le voit, bien plus commode que celui de Arppe qui consiste à traiter par le chlore de l'oxyde bismutheux en suspension dans une solution de potasse; il se fait une poudre rouge, formée d'un bismuthate acide de potassium, mêlé d'oxyde non attaqué; on lave à l'acide nitrique étendu pour enlever celui-ci et la potasse. Il reste ainsi un acide bismuthique qu'il est impossible de débarrasser entièrement de la potasse. M. C. Hoffmann (*Lieb. Ann. Ch.*, 1884, p. 110) a montré que, par une digestion à une douce chaleur au sein d'une solution d'acide carbonique, on arrive à un produit brun clair, anhydre, ne renfermant plus que 1,2 0/0 de potasse.

L'auteur termine son mémoire en faisant remarquer que la réaction en question peut être appliquée à la chimie analytique. On ne possède, pour le bismuth, que peu de réactions colorées caractéristiques; l'emploi de l'eau oxygénée en présence d'un alcali fournit en présence du bismuth un précipité brun jaunâtre, tout à fait reconnaissable.

L. B.

Sur le borotungstate de cadmium; G. LINCK (*Z. f. Kryst.*, t. 13, p. 442). — Ce sel découvert et décrit pour la première fois par M. D. Klein (*Bull. Soc. min.*, t. 4, p. 149; *Ann. chim. phys.*, 1883 et thèse) présente deux variétés cristallines dimorphes; toutes deux répondent à la formule



après avoir refait les analyses, l'auteur annonce que, sur les 18 molécules d'eau, 12 s'en vont à $100-150^\circ$, le reste au rouge; dans les deux variétés, tandis que M. Klein admettait que 2 molécules d'eau seulement sont fortement attachées à la molécule du sel.

L'auteur confirme ensuite, en les complétant, les déterminations cristallographiques de M. D. Klein.

La première variété constitue des tables rectangulaires d'un jaune clair dérivant d'un prisme clinorhombique ; on a :

$$a : b : c = 1,332 : 1 : 1,1138 \text{ et } \beta = 57^{\circ}47'.$$

Faces dominantes, $h^1g^1o^1a^1e^1$, clivage e^1 .

La deuxième variété se présente en cristaux d'un jaune plus brun, ce sont des prismes anorthiques :

$$a : b : c = 0,6261 : 1 : 0,4398,$$

$\alpha = 114^{\circ}56'$, $\beta = 92^{\circ}42'$, $\gamma = 94^{\circ}56'$. Les cristaux sont le plus souvent des prismes allongés suivant les faces p et h avec les pointements $h^1g^1mb^1f^{10/9}$; parfois on a un octaèdre formé par $p^9hb^1f^{10/9}$ et la petite face $e^{2/3}$.

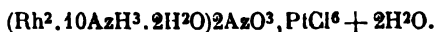
L. B.

Sur les sels roséorhodiques ; S. M. JÖRGENSEN

[*J. f. pr. Ch.* (2), t. 34, p. 394]. — Nitrate roséorhodique ($Rh^3.10AzH^3.2H^2O$) $6AzO^3$. — Une solution concentrée d'hydrate roséorhodique (voy. t. 41, p. 26) est additionnée de 2 ou 3 volumes d'acide nitrique de concentration moyenne ; le nouveau sel se dépose en lames quadratiques microscopiques, presque incolores ; on le purifie par quelques lavages, d'abord à l'acide nitrique, puis à l'alcool.

Il se transforme rapidement à 100° en nitrate nitratopurpuréorhodique, en perdant $2H^2O$.

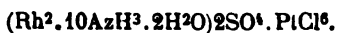
Sa solution aqueuse présente les réactions suivantes : acide nitrique dilué, précipité cristallin du sel non altéré ; acide chlorhydrique concentré, précipité de chlorure roséorhodique ; acide bromhydrique dilué, précipité de bromure roséorhodique ; iodure de potassium solide, précipité d'iodure roséorhodique ; acide sulfurique dilué, précipité de nitrosulfate roséorhodique ; acide hydrofluosilicique, précipité cristallin d'octaèdres ; chlorure platinique, précipité cristallin jaune orange ; mélange d'acide sulfurique dilué et de chlorure platinique, précipité cristallin de couleur chamois ; chlorure d'or, précipité de longues aiguilles jaunes ; chloromercurate de sodium, précipité cristallin blanc et soyeux ; oxalate d'ammonium, précipité blanc cristallin ; phosphate disodique, rien ; pyrophosphate de sodium, précipité blanc, amorphe, soluble dans un excès de réactif ; dithionate de sodium, rien ; chromate de potassium, précipité d'aiguilles d'un jaune de chrome ; dichromate de potassium, précipité confusément cristallin rouge brique ; ferri-cyanure de potassium, précipité cristallin rouge brun ; cobalticyanure et chromicyanure de potassium, précipités jaune clair.

Nitro-chloroplatinate roséorhodique

On précipite le nitrate roséorhodique par le chlorure de platine ; on lave à l'eau, puis à l'alcool : précipité jaune orangé formé de prismes groupés par quatre. Ce sel perd $2\text{H}^2\text{O}$, lentement dans l'air sec à la température ordinaire, rapidement à 100° ; une déshydratation ultérieure le convertit en chloroplatinate nitrato-purpuréorhodique.

Bromure roséorhodique $(\text{Rh}^2.10\text{AzH}^3.2\text{H}^2\text{O})\text{Br}^6$. — On peut le préparer comme le nitrate. C'est une poudre jaunâtre, presque blanche, formée d'octaèdres et de lamelles à 6 pans. Il présente la plupart des réactions du nitrate.

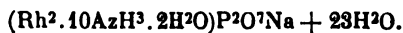
Sulfate roséorhodique $(\text{Rh}^2.10\text{AzH}^3.2\text{H}^2\text{O})\text{SO}^4 + 3\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en saturant l'hydrate par l'acide sulfurique dilué : il se dépose en octaèdres microscopiques, presque blancs. On peut le faire recristalliser dans l'eau bouillante sans le convertir en sel purpuréorhodique ; cette propriété le différencie nettement de la plupart des autres sels roséorhodiques. Chauffé à 100° , il perd d'abord $4\text{H}^2\text{O}$, puis encore $0,5\text{H}^2\text{O}$, et se transforme en un mélange de sulfate lutéorhodique et de sulfate sulfato-purpuréorhodique. Sa solution aqueuse présente la plupart des réactions du nitrate. Elle donne, avec l'iodure de potassium, un précipité blanc jaunâtre, formé d'octaèdres microscopiques, ayant pour composition $(\text{Rh}^2.10\text{AzH}^3.2\text{H}^2\text{O})\text{I}^3.2\text{SO}^4$.

Sulfato-chloroplatinate roséorhodique

Précipité de lamelles hexagonales soyeuses, d'un jaune chamois, obtenu en traitant le sulfate précédent par le chlorure de platine.

Orthophosphate roséorhodique

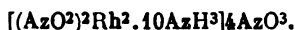
Cristaux jaunâtres, presque blancs, obtenus en neutralisant l'hydrate roséorhodique par une solution d'acide phosphorique à 10 0/0.

Pyrophosphate sodico-roséorhodique

On traite une solution étendue d'hydrate roséorhodique par l'acide chlorhydrique jusqu'à neutralisation presque complète, et on ajoute alors du pyrophosphate de sodium : précipité de lamelles hexagonales, soyeuses, d'un blanc de neige.

Cobalticyanure roséorhodique ($\text{Rh}^2.10\text{AzH}^3.2\text{H}^2\text{O}$) $\text{Co}^2\text{Cy}^{12}$. — Une solution étendue d'hydrate roséorhodique est sursaturée par l'acide sulfurique dilué, puis additionnée de cobalticyanure de potassium. On obtient ainsi un précipité cristallin blanc, à peine jaunâtre, presque insoluble dans l'eau. AD. F.

Sur les sels xantherhodiques ; S. M. JÖRGENSEN
(*J. f. pr. Ch.* (2), t. 34, p. 410). — *Nitrate xantherhodique*



On chauffe au bain-marie un mélange de chlorure chloropurpuréorhodique (5 grammes), d'eau (50 grammes) et de soude (30 centimètres cubes d'une lessive à 7 0/0) jusqu'à dissolution complète; on laisse refroidir; on ajoute du nitrite de sodium solide (10 gr.) puis de l'acide nitrique dilué (100 centimètres cubes d'un mélange d'acide de densité 1,4 avec 2 vol. d'eau). Le sel se dépose à l'état cristallin. On le purifie par lavage à l'acide nitrique, puis à l'alcool, enfin par cristallisation dans l'eau bouillante.

Ce sel se présente en octaèdres d'un blanc de neige, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau bouillante. Il ne s'altère pas par l'ébullition avec l'eau, l'ammoniaque ou la soude à 20 0/0, non plus que par le sulfure d'ammonium, ni par le gaz sulfhydrique. L'acide chlorhydrique bouillant le convertit en chlorure chloropurpuréorhodique; l'acide nitrique, en nitrate nitratopurpuréorhodique.

Sa solution aqueuse présente les réactions suivantes : acides nitrique, chlorhydrique ou bromhydrique, précipités blancs cristallins; iodure de potassium solide, précipité blanc d'octaèdres obliques; acide hydrofluosilicique, précipité blanc et brillant; chlorure de platine, précipité jaune chamois; chloromercurate de sodium, précipité blanc, cristallin, volumineux; chlorure d'or, précipité jaune, brillant; dithionate de sodium, précipité blanc, cristallin; chromate de potassium, précipité cristallin, jaune clair; dichromate de potassium, précipité cristallin orangé; ferrocyanure de potassium, précipité cristallin d'un blanc jaunâtre; ferricyanure de potassium, rien; oxalate d'ammonium, précipité blanc cristallin; acide orthophosphorique, rien; pyrophosphate de sodium, rien.

Chlorure xantherhodique $[(\text{AzO}^2)^2\text{Rh}^2.10\text{AzH}^3]\text{Cl}^4$. — On opère comme pour le nitrate; ou bien on précipite par l'acide chlorhydrique une solution saturée de ce dernier sel. Poudre cristalline d'un blanc jaunâtre, paraissant formée d'octaèdres obliques.

Traité par l'oxyde d'argent et l'eau, ce sel donne une solution d'hydrate xanthorhodique, liquide alcalin qui attire énergiquement l'acide carbonique de l'air, et qui précipite les sels d'argent, de cuivre, d'aluminium et de magnésium.

Chloroplatinate xanthorhodique $[(\text{AzO}^3)^3\text{Rh}^3.10\text{AzH}^3]2\text{PtCl}^6$. — Précipité d'aiguilles microscopiques, d'un jaune chamois, obtenu en traitant le nitrate xanthorhodique par le chlorure platinique.

Bromure xanthorhodique $[(\text{AzO}^3)^3\text{Rh}^3.10\text{AzH}^3]\text{Br}^4$. — On précipite une solution saturée de nitrate xanthorhodique par l'acide bromhydrique concentré. Octaèdres blancs microscopiques, à peine solubles dans l'eau.

Dithionate xanthorhodique $[(\text{AzO}^3)^3\text{Rh}^3.10\text{AzH}^3]2\text{S}^2\text{O}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Prismes microscopiques blancs, presque insolubles dans l'eau.

Sulfates xanthorhodiques — A. $[(\text{AzO}^3)^3\text{Rh}^3.10\text{AzH}^3]2\text{SO}^4$. — On triture le chlorure xanthorhodique avec 3 parties d'acide sulfurique concentré; le sirop incolore ainsi obtenu est précipité par 12 parties d'eau froide. On lave à l'eau froide, puis à l'alcool; on redissout dans l'eau chaude, et on précipite par l'alcool. On obtient ainsi de longues aiguilles blanches.

B. $2[(\text{AzO}^3)^3(\text{Rh}^3.10\text{AzH}^3)2\text{SO}^4]3\text{SO}^4\text{H}^2$. — On l'obtient en triturant le chlorure xanthorhodique avec de l'acide sulfurique, et en précipitant par une petite quantité d'eau le sirop incolore ainsi obtenu. On peut aussi précipiter par l'acide sulfurique une solution bouillante de nitrate xanthorhodique. Ce sel se présente en longues aiguilles blanches.

Fluosilicate xanthorhodique $[(\text{AzO}^3)^3\text{Rh}^3.10\text{AzH}^3]2\text{SiF}^6$. — Lamelles rhombiques, blanches et soyeuses, microscopiques, obtenues en précipitant par l'acide hydrofluosilicique une solution saturée à froid de nitrate xanthorhodique.

Oxalate xanthorhodique $[(\text{AzO}^3)^3\text{Rh}^3.10\text{AzH}^3]2\text{C}^2\text{O}^4$. — Prismes microscopiques blancs, obtenus par double décomposition entre l'oxalate d'ammonium et le nitrate xanthorhodique. AD. F.

Sur les sels nitratopurpuréorhodiques; S. M. JÖRGENSEN (*J. f. pr. Ch.*, (2), t. 34, p. 406). — *Nitrate nitratopurpuréorhodique* $[(\text{AzO}^3)^3\text{Rh}^3.10\text{AzH}^3]4\text{AzO}^3$. — On prépare ce sel en chauffant pendant quelque temps le nitrate roséorhodique à 100°, ou bien en chauffant au bain-marie un mélange d'acide nitrique concentré et d'une solution de nitrate roséorhodique. Il cristallise en octaèdres mal formés, d'un blanc verdâtre, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool. Par ébullition avec l'eau, il se transforme en sel roséorhodique.

Sa solution aqueuse présente les réactions suivantes : acides nitrique ou chlorhydrique, précipités cristallins ; acide hydrofluosilicique, rien ; chlorure platinique, précipité cristallin d'un jaune chamois ; dithionate de sodium, précipité blanc cristallin ; chromate de potassium, précipité jaune confusément cristallin ; dichromate de potassium, précipité orangé ; chloromercurate de sodium, précipité blanc d'aiguilles mélangées de prismes ; pyrophosphate de sodium, rien ; ferricyanure de potassium, rien.

Chlorure nitratopurpuréorhodique $[(\text{AzO}^3)^2\text{Rh}^2.10\text{AzH}^3]\text{Cl}^4$. — On précipite par l'acide chlorhydrique une solution du nitrate précédent, et on lave le précipité à l'alcool. Petits cristaux octaédriques, un peu plus solubles dans l'eau que le nitrate.

Dithionate nitratopurpuréorhodique



Précipité d'un blanc de neige, à éclat soyeux, formé d'aiguilles groupées en X ; ce sel est presque insoluble dans l'eau froide.

AD. F.

Nouvelles analyses de roches de la Norvège méridionale ; P. JANNASCH (*D. ch. G.*, t. 30 p. 167). — Ce mémoire renferme l'analyse de plusieurs roches citées dans un ouvrage de M. O. Lang, publié avec la collaboration de l'auteur (*Beitrag zur Kenntniss der Eruptiv-Gesteine des Christiania Silurbeckens*. Christiania, 1886) ; nous croyons devoir ici nous borner à renvoyer au travail original, lequel offre surtout de l'intérêt au point de vue pétrographique.

L. B.

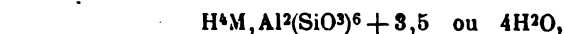
Sur la présence de la strontiane dans la heulandite ; P. JANNASCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 346). — L'auteur, occupé depuis plusieurs années à des analyses de zéolithes, avait déjà marqué la présence de strontiane dans la heulandite ; M. F. Rinne (*N. J. f. Min.* 1882, t. 3, p. 269, et 1884, t. 3, p. 206), ayant remarqué des anomalies optiques dans celles d'Andreasberg et de la vallée de Fassa, l'auteur reprit ses analyses et y trouva des quantités non négligeables de strontiane.

Pour séparer la chaux et la strontiane, on a précipité les oxalates dans une solution faiblement ammoniacale ; le précipité calciné a été repris par l'acide nitrique, puis par un mélange à poids égaux d'alcool et d'éther ; le nitrate de strontium reste indissous. L'analyse spectrale a fait voir qu'il est pur, tandis qu'une trace de

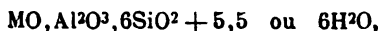
strontiane se dissout avec la chaux. Voici les résultats des analyses :

	ANDREASBERG.		VALLÉN	BERUFJORD.	VESTLANDS
	N° 1.	N° 2.	DE FASSA.		(Islande).
Silice.....	56.11	56.10	60.07	57.71	58.43
Alumine.....	17.07	17.24	14.75	16.43	16.44
Oxyde ferrique.....	traces	traces	0.62	"	"
Chaux.....	4.25	4.27	4.89	6.93	7.00
Strontiane.....	3.62	3.63	1.60	0.54	0.35
Soude.....	3.49	3.14	2.36	1.49	1.40
Potasse.....	0.36	0.18	0.44	0.35	0.31
Eau.....	16.19	16.37	15.89	16.50	16.45
	101.09	100.95	100.62	99.97	100.26

Traces de lithine dans tous les échantillons; traces de magnésie dans ceux d'Andreasberg. Ces analyses conduisent à la formule



ou



dans laquelle $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Na}^2 \text{ et } \text{K}^2$ (ce dernier rare).

L'auteur annonce un travail sur la stilbite.

L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Dérivés de l'aldéhyde thioformique; A. WOHL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2344). — *Aldéhyde thiométalformique* $(\text{CH}_3\text{S})^2$. — Ce corps prend naissance lorsqu'on traite par l'hydrogène sulfuré, à la température du bain-marie, une solution aqueuse ou alcoolique d'*hexaméthylène-amine*; après lavage à l'eau, à l'acide chlorhydrique et à l'alcool, il se présente sous la forme d'une poudre blanche, amorphe, insoluble dans tous les réactifs et fusible à 175-176°.

Méthylthioformaldine $(\text{CH}_3)^3\text{S}^2\text{AzCH}_3$. — Une solution étendue d'aldéhyde formique est saturée par l'hydrogène sulfuré, filtrée et additionnée rapidement d'une solution de méthylamine. On voit bientôt se déposer des cristaux incolores, répondant à la formule

ci-dessus. Ce corps fond à 65° et bout vers 185° , en se transformant, pour la majeure partie, en un nouveau corps fusible à $130-140^{\circ}$. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides minéraux dilués, l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable. Sa solution alcoolique donne, avec le nitrate d'argent et avec le chlorure mercurique, des précipités amorphes. L'acide chlorhydrique concentré fournit un chlorhydrate fusible avec décomposition à 188° , et ayant pour formule $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+\text{AzCH}_3 \cdot \text{HCl}$. Le chloroplatinate correspondant est instable.

Iodure de diméthylthioformaldinium $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+\text{Az}(\text{CH}_3)_2\text{I}$. — On l'obtient en abandonnant à la température ordinaire, pendant quelques jours, un mélange d'iodure de méthyle et de méthylthioformaldine en solution dans l'éther. Il se présente en aiguilles brillantes, fusibles à $161-163^{\circ}$, insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau.

Par l'action successive du chlorure d'argent et du chlorure de platine, l'iodure précédent fournit des cristaux d'un jaune clair, insolubles dans l'alcool et dans l'eau, et ayant pour composition $[(\text{CH}_3)_3\text{S}^+\text{Az}(\text{CH}_3)_2]^+\text{PtCl}_6^-$.

AD. F.

Sur la méthylthialdine; W. MARKWALD (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2378). — Une solution d'aldéhyde thiacétique, additionnée d'une solution de méthylamine, laisse déposer une huile incolore, qui se prend bientôt en une masse formée de longues aiguilles fusibles à 79° et ayant pour formule $\text{C}_7\text{H}^{15}\text{AzS}^2$. La *méthylthialdine* ainsi obtenue est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Elle forme avec les acides des sels solubles, qui se détruisent quand on concentre leurs solutions au bain-marie.

Le *chlorhydrate* $\text{C}_7\text{H}^{16}\text{AzS}^2\text{Cl}$ se présente en aiguilles microscopiques déliquescentes, insolubles dans l'éther.

Le *sulfocyanate* $\text{C}_7\text{H}^{17}\text{AzS}^2\text{S}^3$ forme de longues aiguilles fusibles à 120° ; il se décompose par l'ébullition avec l'eau en donnant de la γ -trithioaldéhyde et de l'isosulfocyanate de dithioaldéhyde.

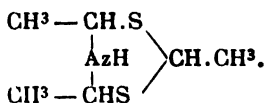
On peut préparer la méthylthialdine en mélangeant une solution aqueuse d'aldéhyde à 10 0/0 avec une solution concentrée de méthylamine, et en traitant ce mélange par un courant lent d'hydrogène sulfuré : on obtient ainsi des cristaux identiques avec ceux qui résultent de l'action de la méthylamine sur l'aldéhyde thiacétique.

En abandonnant à la température ordinaire une solution de thialdine dans un mélange à volumes égaux d'éther et d'iodure de

méthyle, on voit se déposer, au bout de vingt-quatre heures, des cristaux rougeâtres, solubles dans l'eau chaude. La solution aqueuse ainsi obtenue fournit, par l'addition de quelques gouttes de potasse diluée, un dépôt de méthylthialdine mélangée de thialdine ; ces deux corps peuvent être séparés par l'alcool bouillant. Les eaux-mères alcalines, additionnées d'un excès de potasse concentrée, se décomposent avec dégagement d'aldéhyde.

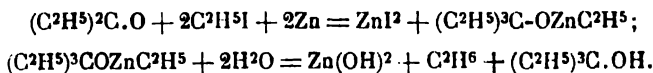
Un mélange d'iodure de méthyle et de méthylthialdine en solution étherée laisse déposer, au bout de deux jours, des cristaux qui, après cristallisation dans l'alcool, présentent la composition de l'*iodhydrate de diméthylthialdine* $C^6H^{18}AzS^2I$. La base libre n'a pu être isolée ; les alcalis décomposent l'iodhydrate avec dégagement d'aldéhyde.

Les recherches précédentes montrent que la méthylthialdine est une base tertiaire, et la thialdine, une base secondaire. Elles apportent ainsi un argument de plus en faveur de la formule de constitution généralement admise pour la thialdine



AD. F.

Action de l'iodure d'éthyle et du zinc sur le diéthylcarbonyle, synthèse du triéthylcarbinol ; S. BARATAEFF et A. SAYTZEFF [*J. f. Cpr. h.*, (2), t. 34, p. 463]. — Un mélange de diéthylcarbonyle et d'iodure d'éthyle est versé sur du zinc finement granulé, et placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux : au bout d'une semaine, le produit est rempli de cristaux ; on chauffe alors le tout au bain-marie pendant une journée, puis on traite avec précaution par l'eau glacée. Lorsque le dégagement gazeux est terminé, on ajoute de l'acide sulfurique pour dissoudre l'oxyde de zinc qui s'est déposé, et on distille : le liquide distillé, sursaturé par la potasse, fournit une huile constituée en grande partie par le triéthylcarbinol ; il n'y a plus qu'à rectifier au thermomètre. Les réactions qui se sont produites s'expriment par les équations :



Le triéthylcarbinol est un liquide mobile, doué d'une odeur camphrée, et bouillant à 141-143° sous la pression de 771 millimètres. Sa densité à 20° est 0,83889.

L'éther acétique $(C^2H^5)^3COC^2H^3O$ est un liquide huileux bouillant à 160-163°.

Oxydé par le dichromate de potassium et l'acide sulfurique, le triéthylcarbinol fournit de l'heptylène C^7H^{14} bouillant à 97-98°, du diéthylcarbonyle, de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide propionique.

AD. F.

Action de l'iodure de propyle et du zinc sur la butyrene. Formation du dipropylcarbinol; D. OSTINOFF et A. SAYTZEFF [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 34, p. 468].

— Un mélange de butyrene (1 mol.) et d'iodure de propyle (3 mol.) est versé sur du zinc granulé, placé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; au bout d'une semaine, on chauffe au bain-marie pendant quelques heures, puis on traite par l'eau glacée, et finalement on distille. Le liquide distillé, sursaturé par la potasse, fournit un liquide huileux formé en grande partie de dipropylcarbinol, bouillant à 154-155°.

Le dipropylcarbinol $(C^3H^7)^2CH.OH$ est un liquide incolore, ayant à 20° une densité de 0,81883.

L'éther acétique $(C^3H^7)^2CH.OC^2H^3O$ bout à 170-172°.

Oxydé par le mélange chromique, le dipropylcarbinol fournit du dipropylcarbonyle, de l'acide propionique et de l'acide butyrique.

AD. F.

Dérivés du disulfure diéthylénique; W. MANSFELD (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2658-2668). — Le disulfure diéthylénique forme avec les iodures alcooliques deux séries de produits d'addition (*Bull.*, t. 46, p. 660).

Le *mono-iodométhylate* $S<\begin{smallmatrix} CH^2-CH^2 \\ CH^2-CH^2 \end{smallmatrix}>S<\begin{smallmatrix} CH^3 \\ I \end{smallmatrix}$ fond à 175°; le *chlorure* correspondant se présente en cristaux fusibles à 225°; le *chlorurate* $C^4H^8S^2.CH^3Cl.AuCl^3$ est un précipité cristallin, jaune, peu soluble dans l'eau bouillante.

L'*hydrate* $C^4H^8S^2.CH^3OH$ n'est stable qu'en solution étendue; il précipite de leurs sels les oxydes de cuivre, de nickel, de plomb.

En traitant une solution concentrée de l'iodure $C^4H^8S^2.CH^3I$ par le picrate d'ammoniaque, on voit se déposer de fines aiguilles d'un jaune d'or, répondant à la formule $C^{11}H^{13}S^2O^7Az^3$; ce sel fond à 192-193°.

Le *di-iodométhylate* $\begin{smallmatrix} I \\ CH^3 \end{smallmatrix}>S<\begin{smallmatrix} CH^2-CH^2 \\ CH^2-CH^2 \end{smallmatrix}>S<\begin{smallmatrix} I \\ CH^3 \end{smallmatrix}$ fond à 207-208°.

Le *chloroplatinate* $C^4H^8S^2(CH^3Cl)^2PtCl^4$ forme des cristaux

jaunes solubles dans l'eau bouillante. Le chloromercurate correspondant est un précipité cristallin. Le picrate fond à 182-183°.

Lorsqu'on cherche à préparer le di-iodométhylate précédent, on obtient une certaine quantité d'un produit insoluble dans l'eau bouillante, et que l'on peut faire cristalliser dans l'alcool; ce produit se présente en lamelles violacées, fusibles à 92-93°, et répondant à la formule $C^4H^8S^2 \cdot CH^3I + I^2$.

Lorsqu'on soumet l'hydrate $C^4H^8S^2 \cdot CH^3OH$ à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, il passe un liquide huileux, soluble dans l'éther, qui, après dessiccation sur le chlorure de calcium, bout à 195-196°, et répond à la formule $C^5H^{10}S^2$. Ce composé est neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; sa densité à 22° est 1,037.

Il forme avec les iodures alcooliques des produits d'addition. Le *di-iodométhylate* $C^5H^{10}S^2(CH^3I)^2$ se présente en cristaux rougeâtres, qui se décomposent sans fondre à 155°.

Traité par l'acide iodhydrique, le corps $C^5H^{10}S^2$ ne régénère pas le mono-iodométhylate du disulfure diéthylénique. Traité par 4 atomes de brome, il décolore ce réactif en donnant des produits de substitution. Ces deux réactions négatives semblent devoir conduire à la formule de structure $S < \begin{array}{c} CH^3-CH^3 \\ | \\ CH^3-CH^3 \end{array} > S$.

Le disulfure diéthylénique ne forme pas de produit d'addition avec le chlorure de benzyle. Il s'unit au contraire avec le bromure et avec l'iode.

Le dérivé $C^4H^8S^2 \cdot C^7H^7Br$ prend naissance à la température de 150°; il se présente en cristaux orthorhombiques fusibles à 146°, solubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Le dérivé $C^4H^8S^2 \cdot C^7H^7I$ se produit à la température du bain-marie; il forme des aiguilles jaunâtres, insolubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool, qui se décomposent à 145°.

En traitant par le chlorure d'argent humide l'un ou l'autre des deux dérivés précédents, on obtient le chlorure $C^4H^8S^2 \cdot C^7H^7Cl$ en aiguilles incolores et soyeuses, fusibles à 143°.

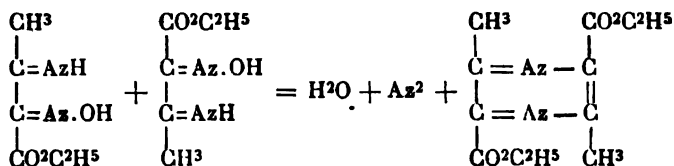
Le *picrate* correspondant $C^{17}H^{17}S^2O^7Az^3$ cristallise en aiguilles d'un jaune d'or; il fond à 111-112°.

En chauffant avec de la potasse aqueuse le bromure $C^4H^8S^2 \cdot C^7H^7Br$, on obtient un liquide huileux, distillable avec la vapeur d'eau, soluble dans l'éther, et se décomposant vers 250°, qui répond à la formule $C^{11}H^{14}S^2$.

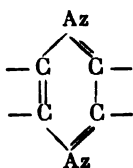
AD. F.

Recherches sur les kétines; L. ECONOMIDÈS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2524). — En soumettant à l'oxydation, au moyen du permanganate de potassium à froid, la diéthylkétine $C^{10}H^{16}Az^2$, l'auteur a obtenu de l'acide kétine-dicarbonique $C^8H^8Az^2O^4$, identique avec celui qu'avait préparé Wleügel en réduisant, par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'isonitrosoacétylacétate d'éthyle.

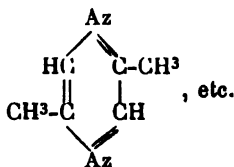
En traitant l'imido-isonitroso butyrate d'éthyle par le chlorure de zinc à la température de 60-70°, et en saponifiant ensuite par la potasse alcoolique, on a obtenu une très petite quantité d'un composé qui paraît identique avec l'acide kétine-dicarbonique, mais qui n'a pu être analysé. Cette réaction, qui s'explique par l'équation



tend à faire attribuer à la classe des kétines la formule générale



La diméthylkétine deviendrait



AD. F.

Combinaisons de l'hexaméthylénamine avec les iodures alcooliques; A. WOHL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1840). — 1° *Iodométhylhexaméthylénamine*. — Une molécule d'hexaméthylénamine est dissoute dans l'alcool absolu avec un peu plus d'une molécule d'iodure de méthyle. Déjà, à la température ordinaire, on voit apparaître, après quelques minutes, un précipité qui augmente rapidement si l'on porte le mélange à 100°. Après une courte digestion (cinq à dix minutes), l'opération est terminée; on filtre et on recueille le précipité cristallin, qui constitue le produit d'addition. On obtient environ 90 0/0 du rendement théorique.

L'**iodométhylhexaméthylénamine** $C^6H^{12}Az^4.CH^3I$ est facilement soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone. A 188° il se colore en jaune et fond à 190° en se décomposant.

2° **Iodo-éthylhexaméthylénamine** $C^6H^{12}Az^4.C^2H^5I$. — On obtient cette combinaison comme la précédente en remplaçant l'iodure de méthyle par l'iodure d'éthyle. Elle est en aiguilles cristallines, présentant les mêmes caractères de solubilité que le dérivé méthylé. Ces aiguilles jaunissent à 130° et fondent à 133° ; à quelques degrés plus haut, elles se décomposent.

3° **Diiodométhylèhexaméthylénamine** $(C^6H^{12}Az^4)^2CH^3I^2$. — On obtient cette combinaison lorsque l'on maintient à 100° , pendant deux heures, un mélange d'hexaméthylénamine et d'iodure de méthylène en solution chloroformique. L'auteur continue ses recherches.

P. G.

Action des aldéhydes, des acétones et des acides acétoniques sur les acides thioglycolique et thioacétique: J. BONGARTZ (D. ch. G., t. 19, p. 1931). —

1° **Aldéhydes et acide thioglycolique. Acides dithio-aldéhydacétiques.** — Ces acides se préparent facilement; il suffit de mettre en présence l'acide thioglycolique et l'aldéhyde dont on veut faire le dérivé, et de traiter le mélange soit par un courant de gaz chlorhydrique sec, soit, ce qui vaut mieux, par un excès de chlorure de zinc fondu.

Les combinaisons obtenues sont de la forme :



L'**acide dithiobenzaldéhydacétique** cristallise de ses solutions aqueuses en agrégats d'aiguilles incolores, fusibles à $123-124^\circ$.

L'**acide dithiocinnamaldéhydacétique** est en feuilles incolores fusibles à $145-146^\circ$.

L'**acide dithioorthoxybenzaldéhydacétique** est en cristaux fondant à $151-152^\circ$.

L'**acide dithiométanitrobenzaldéhydacétique** est en cristaux incolores, fusibles à $134-135^\circ$; le dérivé *paranitré* correspondant fond à $164-165^\circ$.

2° **Acétones et acide thioglycolique; acides dithioacétonacétiques.** — On les prépare comme les précédents, en remplaçant les aldéhydes par les acétones. Ils ont pour formule générale :



L'acide dithioacétonacétique cristallise de sa dissolution chloroformique en cristaux fondant à 133-135°.

L'acide dithioacétophénionacétique cristallise de sa dissolution étherée en grandes aiguilles incolores, groupées en houppes et fusibles à 138-139°.

L'acide dithiobenzophénionacétique fond à 163-164°.

3° Acides acétoniques et acide thioglycolique. — Si l'on mélange l'acide pyruvique à l'acide glycolique, il se fait un abondant dégagement de chaleur et l'on obtient le produit d'addition



en cristaux incolores, fusibles à 109-110°.

Si l'on traite le mélange par le chlorure de zinc fondu, on a au contraire le corps



fondant à 159-160°.

4° Aldéhydes et acide thiacétique. — Un mélange d'acide thiacétique et d'aldéhyde benzoïque est saturé de gaz chlorhydrique sec; on obtient la dithiacétylbenzaldéhyde en cristaux fusibles à 147-148°.

P. C.

Dérivés de l'acide diazosuccinique; TH. CURTIUS et F. KOCH (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2480). — 1° Éther méthylique de l'acide diazosuccinique $(\text{CH}_2\text{COOCH}_3)(\text{CAz}^2-\text{COAzH}^2)$. — On l'obtient en faisant agir l'ammoniaque aqueuse sur l'éther méthyl-diazosuccinique. Il cristallise de ses solutions étherées ou alcooliques en prismes jaunes d'or, fusibles à 84°.

Traité à froid par l'eau acidulée, il fournit les produits de décomposition suivants :

Éther amidomalique $\text{COAzH}^2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{COOH}$, prismes incolores, fusibles à 146°, facilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Éther méthylamidomalique $\text{COAzH}^2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ cristallise de ses dissolutions alcooliques en belles feuilles fusibles à 105°; il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et l'eau.

Éther méthylamidofumarique $(\text{COAzH}^2)\text{C}^2\text{H}^2(\text{COOCH}_3)$, petites tables incolores fondant à 160-162°, sublimables sans décomposition à une température plus élevée; facilement solubles dans l'alcool.

2° Éther éthylamidobenzoylmalique



On l'obtient en chauffant à 140-150° molécules égales d'acide benzoïque et d'éther éthylamidodiazosuccinique. Il cristallise de sa

dissolution étherée en beaux rhomboédres, incolores ; il fond à 96-97°. Il se dissout assez facilement dans l'eau, ainsi que dans l'alcool et l'éther.

3° *Éther méthylamidobenzoylmalique* se prépare comme le précédent ; cristaux incolores fondant à 78-80°.

4° *Éther di-iodo-éthylamidosuccinique non symétrique* $\text{COAzH}^3\text{C.I}^2 - \text{CH}^3\text{COOC}^2\text{H}^3$. — Se produit par l'action de l'iode sur l'éther *éthylamidodiazosuccinique* en solution étherée, se colore dès 110° et se décompose à 150°.

On n'a pas pu faire cristalliser l'éther méthylique correspondant.

Les dérivés homologues dichloré et dibromé sont des huiles liquides à la température ordinaire.

P. C.

Action des sels ammoniacaux sur la glycérine ;
L. STORCH (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2456). — Lorsqu'on chauffe dans un appareil à reflux, ou même en tubes scellés, un mélange de glycérine et de sulfate d'ammonium, on n'obtient que des traces de produits basiques. On recueille, au contraire, une notable quantité de bases pyridiques en soumettant à la distillation un mélange de glycérine (100 p.), de sulfate d'ammonium (35-40 p.) et d'acide sulfurique (7 p.). La cornue ne doit être remplie qu'au cinquième, car le mélange mousse fortement : on arrête l'opération quand la température atteint 230°. Le produit de la distillation est un liquide jaunâtre, légèrement ammoniacal, d'où l'on peut extraire par les méthodes habituelles un mélange de bases bouillant de 95 à 185°. On a pu caractériser dans ce mélange : de la *pyridine*, bouillant à 106°, de la β -*picoline* (143-145°), une *lutidine* (158-170°), enfin une faible quantité d'un corps qui paraît être une *collidine*.

On peut remplacer dans cette réaction le sulfate d'ammonium par le phosphate : les produits sont les mêmes, et les rendements ne paraissent pas modifiés.

Avec l'oxalate d'ammonium et la glycérine, on voit se dégager des torrents de cyanogène, et il se produit du cyanure, du carbonate et du formiate d'ammonium.

Enfin, avec le chlorure d'ammonium, corps déjà étudié par Etard à ce point de vue, l'auteur a obtenu un mélange de bases bouillant entre 100 et 200°, et dont la quantité n'a été que de 4 à 5 0/0 de la glycérine employée. On sait qu'Etard avait obtenu une base unique bouillant à 155°, avec le rendement de 12 0/0.

AD. F.

Sur quelques dérivés du carbanilate de méthyle ;
W. HENTSCHEL (*J. f. pr. Ch.* (2), t. 34, p. 423). — Un mélange de carbanilate de méthyle et de 3 parties d'acide sulfurique est

chauffé jusqu'à ce qu'il commence à se dégager de l'acide carbonique; on verse alors dans l'eau et on ajoute à la solution limpide un excès d'eau de brome: il se dépose des aiguilles fusibles à $96^{\circ},5$, ayant pour composition $C^6H^7Br^2AzO^2$. Chauffé avec de l'acide sulfurique, ce corps se décompose en donnant de l'acide carbonique et du sulfate de dibromaniline; on peut donc l'envisager comme du *dibromocarbanilate de méthyle* $C^6H^3Br^2.AzH.CO^2CH^3$.

Traité par l'acide nitrique d'une densité de 1,45, cet éther fournit un *dérivé nitré* $C^6H^3Br^2(AzO^2)AzH.CO^2CH^3$, qui cristallise dans l'alcool en prismes soyeux, fusibles à 152° .

Si l'on chauffe un mélange de carbanilate de méthyle et d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager de l'acide carbonique, et qu'on traite alors la solution préalablement refroidie et étendue d'eau par un excès d'acide nitrique ($D=1,45$) on voit se déposer des lamelles incolores fusibles à 189° , paraissant constituer une *tétranitrocarbanilide*.

AD. F.

Recherches sur les hydrates de carbone; O. WAL-LACH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 334, p. 364 à 375). — L'iris des marais (*pseudo-acorus*) renferme une substance amylacée, différente de l'amidon et de l'inuline. Pour la retirer, on fait digérer pendant deux jours les tubercules d'iris convenablement broyés avec 1 fois et demie leur poids d'eau; la solution est ensuite précipitée par l'acétate basique de plomb, et le liquide filtré, privé de l'excès de plomb par H^2S , est additionné d'alcool. Le précipité produit est purifié par redissolution dans l'eau et nouvelle précipitation par l'alcool. Le produit, que l'auteur nomme *irisine*, a pour composition $6C^6H^{10}O^5 + H^2O$. C'est une poudre ténue, blanche, ressemblant à l'amidon, formée d'amas de chapelets ou de granules microscopiques. L'irisine forme avec l'eau froide une bouillie gélatineuse qui se dissout à une douce chaleur, mais la solution ne l'abandonne pas par le refroidissement; par l'évaporation, on obtient une masse vitreuse translucide. Sa solution aqueuse est lévogyre. $[\alpha]_D = -51^{\circ},54$ à $-49^{\circ},90$ (pour l'inuline $[\alpha]_D = -37^{\circ}$). Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, si ce n'est après avoir été chauffée avec un peu d'acide sulfurique qui paraît la transformer en *lévulose*. L'iode ne colore pas l'irisine. L'acide iodhydrique concentré la dissout; il se produit une réaction assez vive, avec dégagement d'iode; le produit donne de l'iodoforme par l'addition de soude. L'irisine est soluble dans la soude; la baryte produit dans sa solution aqueuse un précipité volumineux.

La chaleur décompose l'irisine à 207-209°, avec dégagement gazeux.

L'irisine diffère de l'inuline : 1° par son pouvoir rotatoire; 2° en ce que ses granules ne sont pas doués de la double réfraction; 3° par une solubilité quatre fois plus grande dans l'eau. Elle est différente, en outre, de la métinuline et de la lévuline de Dragen-dorff; de l'inuloïde de Popp et de la sinistrine de Schmiedeberg.

ED. W.

Recherches sur les hydrates de carbone; M. HÖNIG et St. SCHUBERT (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 455-485).

— Dans un précédent mémoire (*Bull.*, t. 46, p. 517), les auteurs ont étudié les éthers sulfuriques de la cellulose et de l'amidon, et montré que ces éthers se décomposent par l'ébullition avec de l'alcool en donnant des produits d'hydratation des composés ayant servi de point de départ: ils étudient aujourd'hui ces produits d'hydratation, qui présentent la composition des dextrines $C^6H^{10}O_5$.

Cellulose. — On triture la cellulose (1^{re}) avec de l'acide sulfurique concentré (2^o); on abandonne le mélange pendant une demi-heure, puis on le verse dans huit à dix fois son poids d'alcool bien refroidi; la solution filtrée est abandonnée à elle-même pendant douze à vingt-quatre heures; le dépôt des éthers sulfuriques est essoré et soumis à l'ébullition avec de l'alcool, tant que ce dissolvant enlève de l'acide sulfurique; on sèche enfin le produit sur l'acide sulfurique. On obtient ainsi des dextrines, dont les propriétés varient avec la température à laquelle a été effectuée la réaction de l'acide sulfurique sur la cellulose.

La solubilité de ces dextrines augmente avec la température; il en est de même du pouvoir rotatoire, qui a varié dans ces recherches, entre $[\alpha]_D = +6^\circ$ et $[\alpha]_D = +127^\circ,72$. Le pouvoir réducteur, sur les solutions alcalines de cuivre, diminue au contraire à mesure que la température augmente. Enfin, la coloration fournie par l'iode est d'un bleu franc pour les produits obtenus à basse température; à mesure que la température s'élève, elle passe peu à peu au violet, puis au rouge.

Si l'on soumet à l'action de la diastase les dextrines ainsi obtenues, on voit se produire une variation de leur pouvoir réducteur, qui augmente d'autant plus qu'on s'est adressé à un produit d'hydratation moins avancée.

Amidon. — On opère exactement comme pour la cellulose. Les produits obtenus se comportent de la même manière vis-à-vis de l'iode. Leur pouvoir réducteur augmente avec la température; leur

pouvoir rotatoire suit une marche inverse : les nombres obtenus ont varié entre $[\alpha]_D = +190^{\circ},18$ et $[\alpha]_D = +133^{\circ},70$.

Glucose. — Le glucose, soumis au même traitement que les corps précédents, fournit également des dextrines : le mécanisme de la formation est ici une déshydratation. Les dextrines provenant du glucose ne se colorent pas par l'iode ; la diastase est sans action sur elles ; leur pouvoir réducteur diminue à mesure qu'on élève la température de l'opération qui leur donne naissance ; leur pouvoir rotatoire suit une marche inverse et varie entre les nombres $[\alpha]_D = +88^{\circ},33$ et $[\alpha]_D = +138^{\circ},64$.

AD. F.

Sur l'oxydation de l'acide myristique pur par l'acide azotique ; H. NOERDLINGER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1893). — 100 grammes d'acide myristique pur, fusible à 53-54°, provenant de la graisse de bicuhyba (t. 46, p. 639) sont chauffés avec 700 à 800 grammes d'acide azotique de densité 1,3, jusqu'à ce que le liquide ne se sépare plus en deux couches et qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses ; outre ces vapeurs, on observe la production d'acide cyanhydrique et d'acide carbonique.

L'auteur se propose d'étudier plus tard les acides gras volatils renfermés dans le produit distillé ; il ne s'occupe dans le présent travail que des acides dicarboniques. Pour les séparer, on pulvérise la masse fondue et on la traite successivement par l'éther et par l'eau ; la portion enlevée par l'eau est fondue, pulvérisée et épuisée de nouveau par l'éther et par l'eau et ainsi de suite. Les acides à poids atomique élevé se concentrent ainsi dans la solution éthérée, tandis que les acides les moins élevés se trouvent dans la solution aqueuse. On a ainsi trois portions à peu près égales : 1° portion peu soluble dans l'éther et l'eau ; 2° portion très soluble dans l'éther ; 3° portion très soluble dans l'eau.

Portion I. — C'est une masse cristalline jaune clair qui, par cristallisation dans l'eau, fournit de fines aiguilles, en groupes rayonnés, fusibles à 148-149°, d'acide adipique. Les eaux-mères évaporées fournissent un mélange fondant à 158°, dont le point de fusion s'élève lorsqu'on le traite par l'éther, et qui donne de l'acide succinique, fusible à 180°. Les portions intermédiaires fournissent encore de petites quantités de ces deux acides, mais point d'autre.

Portion II. — Cette portion, d'abord à l'état d'huile jaune épaisse, donne au bout de quelque temps une masse cristalline, fusible à 133-135° ; l'huile qui reste contient un corps azoté. La masse cristalline n'est pas homogène ; son point de fusion s'élève lorsqu'on

la traite par l'éther ; des traitements à l'éther et à l'eau permettent de la séparer à son tour en trois portions, de la manière qui a été indiquée plus haut. Ces trois portions fondent respectivement à 145-150°, 175-180° et 135-140° ; la première fournit de l'acide adipique, la seconde de l'acide succinique ; quant à la troisième, un long traitement a permis d'en tirer 2 grammes d'acide subérique pur, fusible à 140°. Ce qui rend l'opération pénible, c'est la difficulté de séparer les acides subérique et adipique, dont le mélange fond à 115-120°.

Portion III. — Cette portion, traitée toujours par la même méthode, fournit de l'acide succinique, comme produit principal soluble dans l'éther, et de l'acide oxalique, comme produit insoluble. Les portions intermédiaires donnent de l'acide pimélique, fusible à 103°, et de l'acide glutarique, fusible à 96-97°, qu'on isole facilement en le transformant en sel de baryum, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

En résumé, l'oxydation de l'acide myristique fournit les acides dicarboniques suivants :

Acide succinique, $C^4H^6O^4$	} Produit principal.
— adipique, $C^6H^{10}O^4$	
— glutarique, $C^5H^8O^4$	} En quantité moindre.
— pimélique, $C^7H^{12}O^4$	
— subérique, $C^8H^{14}O^4$	} En faible quantité.
— oxalique, $C^2H^2O^4$	

A. FB.

Étude de l'acide β -diméthylacrylique préparé au moyen de l'acide β -diméthyléthylénolaétique provenant de l'oxydation de l'allyldiméthylcarbinol ; D. USTINOFF [*J. f. pr. Ch.* (2) t. 34, p. 478-485]. — On obtient l'acide β -diméthylacrylique en distillant un mélange d'acide β -diméthyléthylénolaétique et d'acide sulfurique dilué ; on le purifie par transformation en sel zincique.

L'acide β -diméthylacrylique $(CH^3)_2C=CH-CO^2H$ cristallise dans l'eau en longues aiguilles ou en grands prismes brillants ; il fond à 69°, 5-70°.

Le sel de sodium $C^5H^7O^2Na$ se présente en agrégats blancs, non transparents, d'aiguilles microscopiques, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel de calcium $(C^5H^7O^2)_2Ca$ forme de longues aiguilles soyeuses, rhombiques, très solubles dans l'eau ; ses solutions alcooliques l'abandonnent par évaporation à l'état gommeux.

Le sel de baryum $(C^3H^7O^2)^2Ba + 2H^2O$ est en cristaux prismatiques groupés en mamelons.

Le sel de zinc $(C^3H^7O^2)^2Zn + 4H^2O$ cristallise en aiguilles, groupées en étoiles, très peu solubles dans l'eau.

Le sel de cuivre $(C^3H^7O^2)^2Cu + 2H^2O$ formé des lamelles rhombiques d'un vert émeraude, très peu solubles dans l'eau.

Le sel de plomb $(C^3H^7O^2)^2Pb + H^2O$ se présente en longues lamelles soyeuses, très solubles dans l'eau.

Le sel d'argent $C^3H^7O^2Ag$, forme de petits cristaux gris, assez solubles dans l'eau bouillante.

Le dérivé dibromé $(CH^3)^2CBr.CHBr.CO^2H$ fond à $105-106^\circ$; on le purifie par cristallisation dans l'éther. AD. F.

Sur l'acide linoléique; K. PETERS (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 552). — Le meilleur procédé pour isoler l'acide linoléique à l'état de pureté consiste à le transformer en sel de baryum, et à décomposer le sel barytique par l'acide chlorhydrique en présence d'éther. On obtient ainsi un liquide jaunâtre, mobile, répondant à la formule $C^{18}H^{32}O^2$ (et non $C^{16}H^{32}O^2$ comme on l'admet généralement).

Chauffé en tube scellé à $200-210^\circ$ avec de l'acide iodhydrique et du phosphore amorphe, l'acide linoléique se convertit en acide stéarique $C^{18}H^{36}O^2$, fusible à 69° . AD. F.

Action des composés zinc-alcooliques sur l'éther malonique; E. LANG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2937). — Le zincméthyle et le zincéthyle réagissent à la température ordinaire sur l'éther malonique: il se dégage du méthane ou de l'éthane; on achève la réaction en chauffant la masse à 100° pendant quelques heures; on reprend ensuite par l'acide chlorhydrique et l'on épuise par l'éther. Celui-ci abandonne par évaporation des aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 134° , qui présentent la composition et l'ensemble des propriétés du *phloroglucinetricarbonate d'éthyle* $C^6(OH)^3(CO^2C^2H^5)^3$. AD. F.

Sur une curieuse réaction de l'acide malonique; S. KLEEMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2030). — L'acide malonique se dissout à froid dans l'anhydride acétique. Si l'on chauffe, il se produit un vif dégagement d'acide carbonique, et la liqueur, d'abord jaune, devient orangée, et présente une fluorescence verte rappelant celle de la fluorescéine.

Cette réaction permet de reconnaître des traces d'acide malo-

nique. Avec les sels, la réaction est moins nette; elle n'a pas lieu avec l'éther éthylique, même en tube scellé; dans ces conditions, il y a formation d'acide carbonique et d'éther acétique.

Pour étudier le nouveau corps, on chauffe au bain-marie 1 partie d'acide malonique avec 1 partie d'acétate de sodium et 3 parties d'anhydride acétique. Le produit de la réaction, lavé à l'alcool, constitue une pâte orangée qu'on purifie par dissolution dans l'acide acétique et précipitation par l'alcool. C'est une combinaison sodée, très soluble dans l'eau, les alcalis, l'acide sulfurique concentré; ses solutions sont orangées. Avec l'acide acétique qui la dissout moins bien, on a une solution fluorescente.

L'acide chlorhydrique précipite de la solution aqueuse des flocons jaune brunâtre répondant à la formule $C^{14}H^4O^8$. Par chauffage de la solution acétique étendue, il se dégage de l'acide carbonique et il se forme des produits gommeux.

Dérivé phénylhydraziné. Lorsqu'on fait bouillir le dérivé sodé, en solution acétique, avec une solution de phénylhydrazine, il se dégage de l'acide carbonique. Le liquide devient plus clair, et, par addition d'eau, fournit un précipité orangé, répondant à la formule $C^{22}H^{16}Az^2O^4$. Cette combinaison se forme suivant l'équation :



Ce corps, fusible avec décomposition à 180° , est insoluble dans l'eau et dans l'éther; très soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, les alcalis et les carbonates alcalins, l'eau de baryte et l'acide chlorhydrique concentré. La solution sulfurique est verte : l'eau y produit un précipité, ainsi que dans la solution chlorhydrique. L'auteur poursuit cette étude.

A. FB.

Recherches sur l'acide diallyloxalique; E. SCHATZKY [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 34, p. 485-500]. — L'acide diallyloxalique se produit à l'état d'éther lorsqu'on traite l'oxalate d'éthyle par l'iodure d'allyle en présence du zinc métallique, à la température du bain-marie; on traite ensuite le produit par l'acide sulfurique dilué, et on distille au bain de sable.

L'acide diallyloxalique $(C^3H^5)^2C(OH)CO^2H$ fond à 47° . Sa densité à $18^\circ,6$ est de 0,88981.

Le sel d'ammonium est une masse cristalline, hygroscopique, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel de sodium $(C^3H^5)^2C(OH)CO^2Na + 2H^2O$ forme de longues aiguilles hygroscopiques.

Le sel de potassium est un sirop incristallisable.

Le sel de lithium $(C^3H^5)^2C(OH)CO^3Li + H^2O$ se présente en houppes cristallines; 100 parties d'eau en dissolvent 61,35 parties à 23°; 100 parties d'alcool en dissolvent 8,51 parties à 17°,5.

Le sel de calcium $(C^8H^{11}O^3)^2Ca + 2H^2O$ forme des croûtes cristallines; 100 parties d'eau en dissolvent 5,53 parties à 21°,5; 100 parties d'alcool, 14,90 parties à 19°.

Le sel de baryum $(C^8H^{11}O^3)^2Ba$ cristallise en longues aiguilles; 100 parties d'eau en dissolvent 7,51 parties à 17°.

Le sel de magnésium $(C^8H^{11}O^3)^2Mg$ forme des croûtes porcelanées; 100 parties d'eau en dissolvent 23,30 parties à 20°.

Le sel de plomb $(C^8H^{11}O^3)^2Pb + 2H^2O$ se présente en cristaux fusibles à 93-94°; 100 parties d'eau en dissolvent 3,56 parties à 21°; 100 parties d'alcool, 10,54 parties à 22°.

Le sel de cuivre $(C^8H^{11}O^3)^2Cu$ forme des croûtes cristallines d'un vert sale; 100 parties d'eau en dissolvent 1,59 partie à 21°; 100 parties d'alcool, 12,05 à 22°.

Le sel de cadmium $(C^8H^{11}O^3)^2Cd + H^2O$ cristallise en aiguilles microscopiques; 100 parties d'eau en dissolvent 16,73 parties à 22°; 100 parties d'alcool, 21,12 parties à 21°.

Le sel de zinc $(C^8H^{11}O^3)^2Zn + 1,5H^2O$ forme des croûtes cristallines; 100 parties d'alcool en dissolvent 0,43 parties à 20°.

L'éther éthylique fixe 4 atomes de brome pour donner un liquide épais, jaunâtre, incristallisable, ayant pour formule $C^{10}H^{16}Br^4O^3$.

L'acide lui-même fixe 2 molécules d'acide chlorhydrique et se transforme en un sirop incristallisable de la formule $(C^3H^5Cl)^2C(OH)CO^3H$.

Lorsqu'on traite une solution éthérée de l'acide par le brome, on obtient un produit sirupeux ayant pour composition $C^8H^{12}Br^4O^3$; abandonné dans le vide, ce corps perd de l'acide bromhydrique, et se transforme en une lactone tribromée $C^8H^{11}Br^3O^3$. Cette dernière se présente en petites aiguilles fusibles à 42-43°.

Abandonné à un contact prolongé avec de l'acide iodhydrique fumant, l'acide diallyloxalique se convertit en cristaux jaunâtres, insolubles dans l'eau et dans l'acide iodhydrique, solubles dans l'alcool et dans l'éther, et ayant pour composition $(C^3H^5)^2Cl.CO^3H$.

Traité en solution alcoolique par l'amalgame de sodium en présence d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, ce composé se transforme en un liquide huileux, bouillant à 220-230°, qui n'est autre que l'acide diallylacétique $(C^3H^5)^2CH.CO^3H$. AD. F.

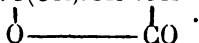
Sur les principes non acides de la cire d'abeilles; Fr. SCHWALB (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 335, p. 106 à 149). — L'auteur a traité la cire d'abeilles comme M. Sturcke l'avait fait

pour la cire de carnaüba (t. 43, p. 389). Après séparation de l'acide cérotique libre (5,20 0/0) par l'alcool, la myricine brute a été saponifiée par la soude alcoolique et le savon a été épuisé par l'éther de pétrole. Celui-ci enlève d'abord une partie très soluble qui renferme deux carbures saturés $C^{22}H^{44}$ fondant l'un à 59°, l'autre à 67°. On sépare facilement ces carbures l'un de l'autre par cristallisation fractionnée dans l'éther ordinaire. Le premier est identique avec l'*heptacosane normale* de M. Krafft, $C^{27}H^{56}$ (t. 38, p. 398); le second, avec l'*hentriacontane normale* $C^{31}H^{64}$. Ils correspondent à l'acide cérotique $C^{27}H^{54}O^2$ et à l'acide mélissique $C^{31}H^{62}O^2$.

La portion la moins soluble dans l'éther de pétrole renferme les alcools de la cire. Le moins fusible de ces alcools, l'alcool myristique, renferme d'après M. Brodie $C^{30}H^{62}O$. L'auteur conclut de ses recherches qu'il a plutôt pour composition $C^{32}H^{64}O$. Chauffé à 300° avec de la chaux sodée, il donne un acide $C^{31}H^{62}O^2$, fusible à 88,5-89°, dont le sel de plomb fond à 105°; le sel d'argent à 115-116°; le sel de magnésium à 160° et le sel de cuivre vers 190°. L'éther méthylique cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 71-71°,5 et l'éther éthylique en aiguilles feutrées, fusibles à 69,5-70°.

Indépendamment de cet alcool, l'auteur a isolé l'*alcool cérylique*, fusible à 78°,5, $C^{27}H^{56}O$, ou peut-être $C^{26}H^{54}O$, et un troisième alcool $C^{25}H^{52}O$ ou $C^{24}H^{50}O$, qui fond à 75°,5. ED. W.

Sur l'acide acétylélévulique et sur la constitution des acides γ -acétoniques; J. BREDT (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 336, p. 225 à 232). — L'acide lévulique est envisagé comme le premier terme des acides γ -acétoniques, $CH^3.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$. Néanmoins on peut aussi le considérer comme une *oxylactone*, $CH^3.C(OH).CH^2.CH^2$



Pour élucider cette question, l'auteur a préparé le dérivé acétylé en chauffant l'acide lévulique à 100° avec de l'anhydride acétique en excès. Le dérivé acétylé produit cristallise dans l'alcool en longs prismes ressemblant au salpêtre, fusibles à 78-79°. Il distille sans décomposition dans le vide à 140°. Sous la pression ordinaire, il se dédouble par la distillation en acide lactique et dans la lactone non saturée $CH^2=C-CH^2-CH^2$ que fournit l'acide lévulique lui-



même, c'est-à-dire l'angélicolactone (t. 46, p. 352). Le dérivé acétylé n'est pas altéré par une solution de carbonate de sodium à

froid; il n'y a pas saponification à chaud. En résumé, il ne se comporte pas comme un anhydride mixte, mais comme le dérivé acétylé de l'hydroxylactone représentée par la seconde formule.

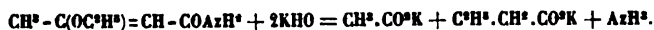
ED. W.

Sur l'acéto-acétate d'éthyle et sur quelques-uns de ses dérivés; Ad. ISBERT (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 334, p. 160 à 196). — I. *Action des alcoolates sur l'acéto-acétate d'éthyle.* — L'éthylate de sodium sec, réagissant sur l'acéto-acétate d'éthyle, fournit de l'éther acétique, comme l'a déjà observé M. Wislicenus, en même temps que de l'alcool et les sels de sodium de l'acide carbonique, de l'acide acétique et d'un nouvel acide amorphe, brun. L'éthylate de sodium agit de même en présence d'alcool libre. Si l'alcool libre est de l'alcool méthylique ou de l'alcool propylique, ou bien si l'on emploie du propylate de sodium et de l'alcool méthylique, les produits de la réaction sur l'éther acéto-acétique sont l'éther acétique de l'alcool libre, avec un peu de l'éther acétique correspondant à l'alcoolate employé (voir ISRAEL, t. 46, p. 756).

L'alcool ordinaire et l'alcool propylique sont sans action à 180° sur l'acéto-acétate d'éthyle; mais celui-ci est complètement décomposé s'il y a un peu d'alcoolate de sodium en présence, en donnant principalement l'éther acétique de l'alcool réagissant.

L'acide brun signalé au début de ce mémoire, et que l'auteur nomme *acide résacétique*, a pour composition $C^{18}H^{22}O^5$. C'est une résine brune, fusible à 100° en un liquide épais. Il est monobasique; ses sels alcalins $C^{18}H^{21}MO^5$ sont amorphes, bruns, solubles dans l'eau. Quel que soit l'alcool qu'on fasse réagir sur l'éther acéto-acétique, sa composition est la même; il se produit aussi dans la préparation même de l'éther acéto-acétique.

II. *Sur l'amide soluble de l'éthylacéto-acétate d'éthyle* $C^6H^{11}AzO^2$. — L'ammoniaque concentrée fournit une amide soluble $C^6H^{11}AzO^2$ et une amide insoluble dans l'eau $C^8H^{13}AzO^2$, en réagissant sur l'éthylacéto-acétate d'éthyle (Geuther). L'amide soluble cristallise en aiguilles et fond à 90°. Chauffée à 180°, elle fournit le *diéthyl-carbonyle*, qui prend aussi naissance, en même temps que CO^2 et AzH^3 , lorsqu'on la chauffe à 200° avec de l'eau ou qu'on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique. Les mêmes produits s'observent dans l'action des agents déshydratants (gaz HCl , $CaCl^2$, $ZnCl^2$, P^2O^5 , chaux sodée, porcelaine portée à 300°, PCl^5). La potasse caustique transforme l'amide en un mélange, molécule pour molécule, d'acétate et de butyrate de potassium :



III. *Action de PCl_5 sur l'éthylacéto-acétate d'éthyle.* — On a ajouté peu à peu 270 grammes PCl_5 à 100 grammes d'éther éthylacéto-acétique puis, après avoir fait bouillir pour chasser le trichlorure et l'oxychlorure de phosphore formés, on a soumis le résidu à la distillation. Il passa d'abord une huile neutre, puis un acide cristallisable. L'acide a été neutralisé par la soude, et l'huile a été distillée à l'aide d'un courant de vapeur d'eau.

L'acide libre distille à 215° et se prend en une masse cristalline, fusible à $49^\circ,5$. La composition est celle d'un *acide éthylchloro-quarténylique* $\text{C}^8\text{H}^9\text{ClO}^2$. Il est très peu soluble dans l'eau, d'où il cristallise en aiguilles incolores. Son odeur est forte et désagréable. Les sels de sodium et de baryum sont solubles et incristallisables; le sel de calcium $(\text{C}^8\text{H}^9\text{ClO}^2)_2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$ cristallise en beaux prismes incolores. Le sel d'argent $\text{C}^8\text{H}^9\text{AgClO}^2$ est un précipité blanc. L'éther $\text{C}^8\text{H}^8(\text{C}^2\text{H}^5)\text{ClO}^2$ est un liquide à odeur éthérée, plus dense que l'eau et bouillant à $184-185^\circ$.

L'hydrogène naissant est sans action sur l'acide éthylchloro-quarténylique, comme sur l'acide méthylchlorocrotonique.

L'huile neutre, obtenue en même temps, fournit par la distillation fractionnée les éthers monochloro- et dichloréthylacéto-acétiques. Le premier est un liquide bouillant à $192^\circ,5$ (corr.), doué d'une odeur de menthe; densité à $15^\circ = 1,0523$. Le second a pour densité 1,183 et distille à $220-225^\circ$.

IV. *Action de PCl_5 sur l'éther méthylacéto-acétique.* — Cette action est semblable à celle de PCl_5 sur l'éther éthylacéto-acétique et donne naissance au chlorométhylacéto-acétate d'éthyle et au dérivé dichloré. Le premier a pour densité 1,093 et bout à $179-181^\circ$; le second distille à $210-220^\circ$ et a pour densité 1,2250 à 15° . Il se produit en même temps de l'acide méthylchlorocrotonique, fusible à $69^\circ,5$, dont l'éther distille à $172-173^\circ$.

V. *Action de l'éthylate de sodium sur le chloréthylacéto-acétate et sur le méthylacéto-acétate d'éthyle.* — L'éther chloré fournit par cette action l'éthoxyléthylacéto-acétate d'éthyle



liquide incolore, doué d'une odeur agréable, distillant à $210^\circ,4$ (corr.); densité = 0,957 à 22° .

L'éther méthylé conduit à l'éthoxylméthylacéto-acétate d'éthyle $\text{CH}^3(\text{OC}^2\text{H}^5) \cdot \text{C}(\text{OCH}^3) = \text{CH} \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, distillant à $190-195^\circ$; densité = 0,976.

La soude alcoolique transforme le premier de ces éthers éthoxylés en éthoxyléthylacétone $\text{CH}^2(\text{OC}^2\text{H}^5) - \text{CO} - \text{CH}^2(\text{C}^2\text{H}^5)$, liquide moins

dense que l'eau, distillant à 112-115°. Le second de ces éthers donne ainsi l'*éthoxylméthylacétone* $\text{CH}_3(\text{OC}^2\text{H}_5)\text{-CO-CH}^2\text{CH}_3$, qui distille à 100-105°.

ED. W.

Sur les produits de condensation de la sulfo-urée avec l'acéto-acétate d'éthyle; R. LIST (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **336**, p. 1 à 32). — MM. Nencki et Sieber (t. **37**, p. 316) ont obtenu, par la réaction entre ces deux composés, un produit cristallisé $\text{C}^5\text{H}^6\text{Az}^2\text{SO}$, qui correspond au *méthyluracile* de M. Behrend, obtenu par l'urée et l'acéto-acétate d'éthyle (t. **46**, p. 360). La réaction a lieu dans les deux cas dans le même sens. Avec la sulfo-urée, le produit immédiat de la condensation est très instable; il forme des aiguilles asbestoïdes que l'eau dédouble en sulfo-urée et acéto-acétate d'éthyle; il est très peu soluble dans l'éther et en partie dédoublé par l'alcool absolu. Pour l'obtenir, on abandonne à lui-même un mélange de 13 parties d'acéto-acétate d'éthyle et de 8 parties de sulfo-urée (à peu près molécule pour molécule), avec 10 centimètres cubes d'alcool absolu et quelques gouttes de HCl. Ce produit immédiat de la réaction, étant traité à l'ébullition par la potasse alcoolique, fournit le sel potassique du thiométhyluracile, d'où celui-ci est séparé par HCl.

Le *thiométhyluracile* $\text{C}^5\text{H}^6\text{Az}^2\text{SO}$ est presque insoluble dans l'éther et dans l'alcool; il est assez peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement en lamelles dentelées. Il se décompose vers 280°, sans fondre.

Le produit intermédiaire, qui n'a pu être analysé, est sans doute l'éther β -thio-uramidocrotonique correspondant à l'éther β -uramidocrotonique de M. Behrend.

Le thiométhyluracile se comporte comme un acide. Il se dissout dans les alcalis et précipite les sels métalliques.

Le *sel d'argent* $\text{C}^5\text{H}^4\text{Ag}^2\text{Az}^2\text{SO}$ est un précipité amorphe à peu près insoluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique faible. Le *sel de cuivre* $\text{C}^5\text{H}^4\text{CuAz}^2\text{SO}$ est un précipité floconneux jaune. Le *sel de mercure* se précipite en aiguilles nacrées anhydres; le *sel plombique* est cristallin. Le *sel de potassium*



se sépare d'une solution alcoolique en aiguilles microscopiques très solubles dans l'eau. Le *sel de sodium* se dépose par l'évaporation de sa solution alcoolique en prismes volumineux, efflorescents, renfermant $2\text{H}_2\text{O}$. Ces sels alcalins attirent l'acide carbonique; leur solution précipite les sels métalliques. Les iodures alcooliques agissent facilement sur les sels alcalins pour donner les éthers

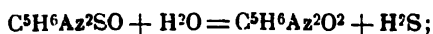
correspondants. L'éther méthylique $C^5H^5(CH^3)Az^2SO$ cristallise dans l'alcool en lamelles prismatiques, et dans l'eau en longues aiguilles feutrées. Il fond à $219-220^\circ$, mais commence déjà à se sublimer à 120° en répandant une odeur très désagréable. Il est soluble dans les alcalis et fournit des sels. La potasse concentrée et bouillante ne le saponifie pas. Sa solution ne précipite pas les sels métalliques, sauf ceux d'argent. Le composé argentique de cet éther $C^5H^7AgAzSO$ est cristallin.

L'éther éthylique $C^5H^5(C^2H^5)Az^2SO$ cristallise en petites tables qui fondent à $144-145^\circ$, ou, dans l'eau, en longues aiguilles efflorescentes.

Thiométhyluracilacétate d'éthyle $C^5H^5(C^2H^5O.OCC^2H^5)Az^2SO$. — Le sel de sodium du thiométhyluracile, porté à l'ébullition avec une solution alcoolique d'éther chloracétique, donne un dépôt de NaCl, tandis que le thiométhyluracilacétate d'éthyle reste dissous et se dépose par l'évaporation en aiguilles très réfringentes, fusibles à $142-143^\circ$. L'acide thiométhyluracilacétique correspondant (saponification par la soude alcoolique et précipitation par HCl) $C^7H^8Az^2SO^3$ est en lamelles dentelées, solubles à l'ébullition dans l'eau et dans l'alcool; il fond à 203° en se décomposant.

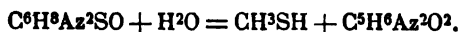
Pour établir la constitution du thiométhyluracile, l'auteur a étudié l'action des halogènes et des hydracides; sa désulfuration; le dédoublement de ses éthers.

Le thiométhyluracile se dissout dans l'acide bromhydrique saturé à 0° ; après quelques jours, il se dépose des prismes volumineux qui perdent HBr quand on les sort de leur eau-mère. Le brome sec et le chlore fournissent des dérivés complexes non encore étudiés. Les mêmes éléments, en agissant sur le thiométhyluracile en solution aqueuse, fournissent le *dibromoxyméthyluracile* en grandes tables quadrangulaires (t. 46, p. 361), et le *dichloroxyméthyluracile* $C^5H^6Cl^2Az^2O^3$ qui cristallise en grandes tables limpides, peu solubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau bouillante. Les eaux-mères de ces dérivés renferment de l'acide sulfurique. Le thiométhyluracile se trouve donc désulfuré en même temps qu'il fixe l'halogène et de l'oxygène. L'oxyde d'argent et l'oxyde de mercure sont sans action sur le thiométhyluracile auquel ils se combinent; l'oxyde de plomb produit une désulfuration qui n'est active que si l'on opère sur une solution alcaline. La solution séparée de PbS, neutralisée par HCl, etc., fournit le méthyluracile. La même transformation a lieu par l'action de HCl à 160° en tubes scellés

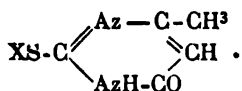


ainsi que par celle de l'ammoniaque sous pression. L'anhydride acétique agit de même.

L'éther méthylique du thiométhyluracile étant chauffé à 190° avec HCl concentré, se dédouble suivant l'équation



Ce dernier dédoublement tend à assigner aux éthers du thiométhyluracile la formule de structure



Néanmoins, l'auteur assigne au thiométhyluracile lui-même la même constitution qu'au méthyluracile, soit $CS \begin{array}{l} \nearrow \text{AzH-C-CH}^3 \\ \searrow \text{AzH-CO} \end{array} CH$; il est vrai qu'on pourrait admettre dans celui-ci un groupement dissymétrique $HO.C \begin{array}{l} \nearrow \text{Az-} \\ \searrow \text{AzH-} \end{array}$, mais il faudrait alors admettre une transposition moléculaire dans sa transformation en alloxane. ED. W.

Dérivés nitrés du méthyluracile; Albin KOEHLER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 226, p. 32 à 57). — L'action de l'acide azotique concentré sur le méthyluracile a conduit M. Behrend (t. 46, p. 363) à deux composés : l'acide nitro-uracilecarbonique, et un composé $C^5H^3Az^4O^5$. Ce sont ces composés qu'a étudiés l'auteur.

Pour les préparer, on arrose le méthyluracile, par portions de 2 grammes, avec de l'acide azotique fumant rouge, mélangé de son volume d'acide de 1,5 de densité. Après vingt-quatre heures de repos, au froid, on chauffe doucement jusqu'à ce que la solution soit d'un jaune clair. Par le repos, celle-ci laisse déposer un produit cristallin, ou même se prend en masse. Ce produit se dissout dans l'eau ou dans l'alcool en laissant une petite quantité du composé $C^5H^3Az^4O^5$. Quant à la solution, elle abandonne par évaporation dans le vide des cristaux prismatiques, orthorhombiques d'acide nitro-uracilecarbonique renfermant $2H^2O$, qu'ils perdent sur l'acide sulfurique. Les cristaux secs ont pour composition $C^5H^3Az^3O^6$. Cet acide, se décomposant à 230° sans fondre, l'eau bouillante le dédouble en CO^2 et nitro-uracile, ce qui a déjà lieu à sec à 150°. M. Behrend a déjà décrit le sel acide de potassium $C^5H^4Az^3O^7K$ et le sel neutre de baryum $C^5H^3Az^3O^7Ba$. Le sel d'argent $C^5H^3Az^3O^7Ag^2$ est un précipité amorphe jaune, détonant sur

azotique fumant mélangé de SO^4H^2 , c'est le *nitro-uracile* qui prend naissance, et qu'on peut ainsi obtenir facilement.

Quant au corps $\text{C}^5\text{H}^2\text{Az}^4\text{O}^5$, son rendement est beaucoup augmenté lorsqu'on chauffe immédiatement le méthyluracile avec l'acide azotique, au lieu de l'abandonner d'abord pendant vingt-quatre heures. Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles très réfringentes. Il est soluble dans HCl et dans SO^4H^2 concentrés, et s'en sépare sans altération par le refroidissement ou par dilution. Il donne, avec la potasse et l'ammoniaque, des sels solubles. Le *sel d'ammonium* $\text{C}^5\text{HAz}^4\text{O}^5\text{AzH}^4 + \text{H}^2\text{O}$ cristallise en aiguilles brillantes jaunes, détonant à 110° . Le *sel de potassium*, qui a pour formule $\text{C}^5\text{HAz}^4\text{O}^5\text{K} + \text{H}^2\text{O}$, se dépose en aiguilles rouges. Le *sel de baryum* $(\text{C}^5\text{HAz}^4\text{O}^5)^2\text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$ se précipite en aiguilles concentriques jaunes, peu solubles dans l'alcool, d'où il cristallise en prismes. Il est très explosif.

Réduit par l'étain et HCl , le corps $\text{C}^5\text{H}^2\text{Az}^4\text{O}^5$ se convertit en un dérivé *amidé*, cristallisable en petites aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, solubles dans HCl concentré, mais s'en séparant par l'addition d'eau. Ce corps renferme $\text{C}^5\text{H}^4\text{Az}^4\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$; il perd H^2O à 120° . Ces faits ne suffisent pas pour établir la constitution du corps $\text{C}^5\text{H}^2\text{Az}^4\text{O}^5$.

ED. W.

Nouveau mode de formation des acides dibromo- et dichlorobarbituriques; R. BEHREND (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 226, p. 57 à 68). — Le bromométhyluracile (t. 46, p. 361) se produit très facilement par l'action de l'alcool bouillant sur le dibromoxyméthyluracile, aux dépens duquel il s'oxyde en lui enlevant HBrO



Le *dichloroxyméthyluracile* $\text{C}^5\text{H}^6\text{Cl}^2\text{Az}^2\text{O}^3$ se produit lorsqu'on fait passer un courant de chlore à travers le méthyluracile en suspension dans 4 à 5 parties d'eau. Il est plus soluble dans l'eau que le composé bromé, et cristallise par l'évaporation en grandes tables dissymétriques; l'eau à 150° le décompose complètement.

L'alcool bouillant le dissout sans le décomposer; la réduction n'a lieu que sous pression, à 140 - 150° ; aussi vaut-il mieux, pour obtenir le *chlorométhyluracile* $\text{C}^5\text{H}^5\text{BrAz}^2\text{O}^2$, effectuer cette réduction par le chlorure stanneux, au bain-marie. Le chlorométhyluracile est peu soluble dans l'eau, d'où il se dépose par le refroidissement en aiguilles réfringentes, peu solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther.

Le dibromoxyméthyluracile, introduit dans de l'acide azotique

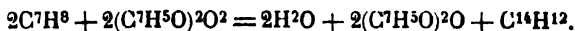
fumant et refroidi, se convertit en acide *dibromobarbiturique* $C^4H^2Br^2Az^2O^3$, identique avec le produit décrit par M. Baeyer; le point de fusion seul a été trouvé différent; 158° au lieu de 148° .

Acide dichlorobarbiturique $C^4H^2Cl^2Az^2O^3$. — Le dichloroxyméthyluracile est plus difficilement oxydé que le dérivé dibromé, et il faut l'introduire dans l'acide azotique chaud (5 à 7 grammes pour 8 à 10 centimètres cubes d'acide fumant), puis l'on fait cristalliser dans l'eau le produit qui se sépare par le refroidissement. L'acide dichlorobarbiturique cristallise en prismes ou en tables du type orthorhombique (mesures de M. Grunhut), isomorphes avec ceux de l'acide dibromobarbiturique. Il est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il y a en même temps formation d'acide *barbiturique* $C^4H^4Az^2O^3$. ED. W.

Sur la déshydrogénation au moyen du peroxyde de benzoyle; E. LIPPMANN (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 521).

— Si l'on chauffe à $100-140^\circ$, en tubes scellés, un mélange de benzine et de peroxyde de benzoyle, on constate à l'ouverture des tubes un dégagement d'acide carbonique; le produit de la réaction renferme du peroxyde non altéré, de l'acide et de l'anhydride benzoïque et du diphényle. Ce dernier produit ne résulte pas de l'oxydation de la benzine employée: on peut, en effet, en constater la formation lorsqu'on décompose par la chaleur le peroxyde de benzoyle seul.

En chauffant au bain-marie un mélange de toluène et de peroxyde de benzoyle, on observe un dégagement d'acide carbonique. Le produit de la réaction, purifié par ébullition avec la soude, distillation dans un courant de vapeur d'eau, et dissolution dans l'éther, est un carbure liquide, bouillant à $258-232^\circ$ et ayant à 18° une densité de 1,0032. Sa formule est $C^{14}H^{12}$. Il a pris naissance suivant l'équation:



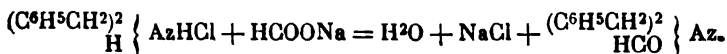
Oxydé par le mélange chromique, ce carbure donne de l'acide benzoïque, mélangé d'un autre acide cristallisé, fusible vers 250° et qui n'a pu être isolé à l'état de pureté parfaite.

En chauffant au bain-marie un mélange de métaxylène et de peroxyde de benzoyle, on obtient un carbure $C^{16}H^{16}$ bouillant à $260-270^\circ$, et ayant à 22° une densité de 0,9984. AD. F.

Action du formiate d'ammonium sur l'aldéhyde benzoïque et la benzophénone; R. LEUCKART et E. BACH (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2128). — Lorsqu'on fait agir le

formiate d'ammonium sur l'aldéhyde benzoïque, comme l'a déjà indiqué l'un des auteurs (t. 46, p. 74), on obtient une masse qui, épuisée par l'alcool, fournit surtout de la tribenzylamine. On a, en outre, comme produits accessoires, de la formyldibenzylamine, de la dibenzylamine, de la formylmonobenzylamine et de la monobenzylamine. La portion insoluble dans l'alcool renferme des produits à point de fusion élevé.

La formyldibenzylamine fond à 52° et bout au-dessus de 360° en se décomposant partiellement. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle fournit du chlorhydrate de dibenzylamine, qui, chauffé avec du formiate de sodium, donne lieu à la réaction exprimée par l'équation suivante :



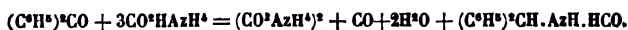
On obtient ainsi 35 à 40 0/0 du poids de l'aldéhyde employée à l'état d'amine tertiaire, 10 à 15 0/0 à l'état d'amine secondaire, 20 0/0 de produits à point de fusion élevé; une portion de l'aldéhyde benzoïque reste inaltérée.

Cette réaction présente un certain caractère de généralité. On peut, en particulier, transformer la benzophénone en benzhydrylamine suivant l'équation :



On chauffe pendant 4 ou 5 heures, en tubes scellés, à 200-220°, de la benzophénone avec une fois et demie son poids de formiate d'ammonium solide. Les tubes contiennent de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, du carbonate d'ammonium, et une masse solide qu'on lave à l'eau, et qui fournit, par cristallisation dans l'alcool, des prismes épais, fusibles à 132°, bouillant sans décomposition au-dessus de 360°, répondant à la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{AzO} = (\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CH}.\text{AzHHCO}$, de la *formylbenzhydrylamine*.

Traitée par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, cette base fournit un chlorhydrate qui, chauffé avec le formiate de sodium sec, régénère la base. Sa formation est exprimée par l'équation :



Le *chlorhydrate de benzhydrylamine* $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CHAzH}^2\text{HCl}$, cristallise en longues aiguilles, fusibles à 270°. Le *chloroplatinate* renferme $2\text{H}_2\text{O}$.

Traité par la soude, le chlorhydrate fournit la base libre qui, à l'état pur, est une huile incolore, bouillant à 288-289°, fixant l'acide carbonique de l'air pour donner un carbonate fusible à 91°. Son

caractère de base primaire est fixé par la réaction de la carbylamine et par l'action de l'isocyanate de potassium, qui fournit de la benzhydrylurée (C^6H^5)CH.AzH.CO.AzH², fusible à 143°.

La benzhydrylamine a déjà été obtenue par MM. Friedel et Balsohn (t. 33, p. 587).

En traitant le camphre par le formiate d'ammonium à 230-240°, les auteurs ont obtenu une masse solide dont on peut isoler un corps bien cristallisé, fusible à 60°. Il a le caractère d'un dérivé formylé, et son chlorhydrate fournit une base dont l'odeur rappelle la pipéridine et le camphre, qui distille sans décomposition à 199-200° et fond à 158°. Ce corps n'est pas la camphylamine de Goldschmidt.

Les auteurs se proposent d'étendre cette réaction. A. FB.

Sur la synthèse par l'électrolyse de quelques dérivés de l'oxydation incomplète du mellogène; A. BARTOLI et G. PAPASOGLI (*Gaz. ch. ital.*, t. 5, p. 461.)

— Il existe plusieurs produits d'oxydation du mellogène $C^{11}H^3O^1$, intermédiaires entre cette substance et l'acide mellique $C^{12}H^6O^{12}$ et les acides benzocarboniques formés par l'oxydation complète du mellogène.

En faisant agir une quantité insuffisante d'un hypochlorite sur le mellogène, il se forme trois produits d'oxydation intermédiaires avec dégagement de chaleur. On arrive au même résultat par l'oxydation ménagée au moyen d'acide nitrique, ou par l'électrolyse, au moyen d'électrodes en charbon de cornue, de l'acide nitrique ($D = 1,36-1,40$.)

Le premier produit β est solide, de couleur foncée, soluble dans l'eau et dans les alcools, insoluble dans l'éther.

Le second, α , est doué de propriétés acides; il est soluble dans l'eau, l'éther et l'alcool; sa composition correspond environ à la formule $C^{11}H^6O^9$.

Finalement, le troisième ressemble à la gomme laque; il est doué de propriétés acides et se dissout aisément dans l'eau, l'alcool et l'éther; ses dissolutions sont colorées et présentent une belle fluorescence; les hypochlorites les décolorent en transformant le produit en acide mellique.

La formule de ce corps, séché à 150° est $C^{17}H^6O^7$. Il paraît susceptible de fournir deux hydrates à 2 et 2,5 molécules d'eau.

A 210°, il y a formation d'un anhydride $C^{22}H^{10}O^{13}$.

Il fournit un sel d'argent neutre, qui a pour formule $C^{11}Ag^3H^3O^7$ et un sel de baryum $C^{22}Ba^3H^6O^{14}$. Ces deux sels sont un peu solubles dans l'eau. Le sel d'argent se décompose à 230°. G. DE B.

Action des hypochlorites alcalins sur diverses espèces de charbon; A. BARTOLI et G. PAPASOGLI (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 446). — Les auteurs ont soumis à l'action des hypochlorites alcalins des *lignites* de diverses provenances, de la *houille*, du *charbon de bois*, du *noir animal* et du *noir de fumée*.

En ajoutant le lignite petit à petit à une dissolution fortement concentrée et alcaline d'un hypochlorite, il se manifeste une réaction assez violente, accompagnée d'une forte élévation de température. Il se dégage une grande quantité de produits gazeux et on peut constater la formation de chloroforme. Il se forme de l'*acide oxalique*, de l'*acide mellique* et une autre substance acide, qui n'a pu être bien définie.

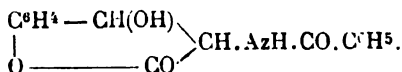
En remplaçant le lignite par la houille, l'action est analogue, quoique beaucoup plus lente; il ne se forme pas de chloroforme, mais un corps volatil, dont les vapeurs sont très irritantes. Les autres produits d'oxydation sont les mêmes que pour le lignite.

Le charbon de bois (braise) est attaqué rapidement par les hypochlorites; les produits volatils qui se dégagent sont inodores; les acides organiques obtenus sont les mêmes que dans le cas précédent.

Le noir animal s'attaque très facilement; il donne une odeur piquante et repoussante, semblable à celle qu'on observe dans l'attaque d'une substance organique azotée par un hypochlorite. On observe la formation des mêmes acides que ci-dessus. Le noir de fumée, complètement débarrassé des matières grasses, n'est oxydé qu'à 80° et par une action prolongée des hypochlorites. Les produits gazeux de l'attaque sont inodores. Le charbon de bois purifié au chlore, le charbon de cornue et le graphite ne sont pas attaqués par les hypochlorites dans les conditions ordinaires. G. DE B.

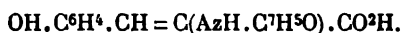
Condensation de l'acide hippurique avec les aldéhydes; O. REBUFFAT (*Gaz. chim. ital.*, t. 15, p. 527). — L'aldéhyde benzoïque et l'aldéhyde salicylique se condensent avec l'acide hippurique en présence d'anhydride acétique, d'une manière différente de la réaction de Perkin (Plöchl).

L'auteur, en remplaçant l'acide hippurique par son sel de sodium, a obtenu un produit qui cristallise dans l'alcool en prismes jaunes, fusibles à 135-136°, et qui a probablement pour formule



L'acide sulfurique à froid transforme cette substance en *benzoyl-imidocoumarine*, fusible à 171°.

La potasse caustique en solution à 10 0/0 fournit le sel potassique d'un acide fusible à 185° avec décomposition; l'auteur lui attribue la formule de structure suivante :



Cet acide cristallise dans l'alcool en beaux prismes courts, légèrement colorés en brun.

G. DE B.

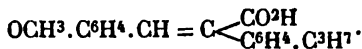
Synthèse de l'acide méthylatropique; A. OGILIA-LORO (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 514). — On chauffe au réfrigérant à reflux, pendant cinquante heures, 52 grammes d' α -toluate de sodium, 20 grammes de paraldehyde et 100 grammes d'anhydride acétique. On traite par l'eau bouillante le produit de la réaction; on filtre, on redissout le précipité dans le carbonate de sodium et on purifie la liqueur alcaline par l'éther. Cette liqueur, acidifiée par l'acide chlorhydrique, fournit un précipité blanc, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. L'acide méthylatropique cristallise en prismes fusibles à 135°, solubles dans l'eau bouillante et dans les dissolvants usuels. Sa formule est $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}.\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$

Il est probable qu'en remplaçant la paraldehyde par le *trioxy-méthylène* on obtiendra l'acide atropique.

G. DE B.

Sur les acides isopropylphénylcinnamique et isopropylphénylparaméthylecoumarique et sur l'isopropylloxaméthylstilbène; O. MAGNANINI (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 509). — *Acide isopropylphénylcinnamique* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{C}^6\text{H}^4.\text{C}^3\text{H}^7 \end{smallmatrix}$. — On chauffe pendant huit heures au réfrigérant à reflux 15 grammes d'homocuminat de sodium desséché, avec 8 grammes d'aldéhyde benzoïque et 50 grammes d'anhydride acétique. On traite la masse par l'eau bouillante et on filtre; le produit insoluble se dissout dans le carbonate de sodium à chaud; en précipitant la solution filtrée par l'acide chlorhydrique, on obtient des flocons blancs, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool à 50 0/0. Le corps obtenu cristallise en petites aiguilles blanches, fusibles à 183-184°, très peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Le sel d'argent $\text{C}^{18}\text{H}^{17}\text{AgO}^2$, est insoluble dans l'eau et dans l'alcool et ne s'altère que lentement à l'air.

Acide isopropylphénylparaméthylcoumarique

— On chauffe au réfrigérant à reflux un mélange de 15 grammes d'homocuminate de sodium, 12 grammes d'aldéhyde anisique et 70 grammes d'anhydride acétique. On traite le mélange comme précédemment. La dissolution aqueuse laisse déposer par le refroidissement de l'acide anisique. Le précipité ne se dissout qu'en partie dans le carbonate de sodium; l'acide formé cristallise dans l'alcool absolu en lamelles brillantes, fusibles à 198-199°.

Isopropylloxaméthylstilbène $\text{OCH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{C}^3\text{H}^7$. Ce corps constitue la partie insoluble dans le carbonate de sodium.

On peut également l'obtenir en chauffant l'acide précédent au-dessus de son point de fusion. Purifié par cristallisation dans l'alcool absolu, il se présente sous la forme de lamelles d'aspect micacé, fusibles à 151-152°.

G. DE B.

Recherches sur l'acide phtalylaspartique; A. PIUTTI (*Gaz. chim. ital.*, t. 16, p. 1). — I. *Préparation de l'acide phtalylaspartique*. — On chauffe à 150° des quantités équimoléculaires d'anhydride phtalique et d'acide aspartique, ce qui correspond environ à 160 grammes d'acide aspartique, pour 190 grammes d'anhydride phtalique; on traite le produit de la réaction par un litre d'eau bouillante, on laisse refroidir, on filtre et on purifie le résidu insoluble par cristallisation dans 1,5 litre d'eau bouillante. On obtient par le refroidissement 130 grammes (40 0/0 de la théorie) d'acide phtalylaspartique

$$\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \cdot \text{CH}^2 \\ \text{CO}^2\text{H} > \end{array} \text{CH} \cdot \text{Az} \cdot \text{C}^2\text{O}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^4$$

Il cristallise en lamelles rhombiques, très blanches, fusibles à 225°, solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther. Chauffé à 225-230°, il se décompose en phtalimide, qui se sublime en lamelles éclatantes, et en un corps qui est probablement de l'acide ou de l'anhydride maléique. En ajoutant une dissolution d'acétate de cuivre à de l'acide phtalylaspartique en solution dans l'eau bouillante, on obtient de petits prismes bleus, constitués par un sel de cuivre $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{CuAzO}^6$, $4\text{H}^2\text{O}$. En saturant l'acide phtalylaspartique par le carbonate de baryum, on obtient un sel barytique $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{BaAzO}^6$.

II. *Action de l'ammoniaque sur l'acide et sur l'éther phtalylaspartique*. — En faisant passer un courant de gaz ammoniac sec sur l'acide phtalylaspartique, il se fixe 4 molécules de AzH^3 pour une molécule d'acide. Ce corps, chauffé vers 100°, commence à se décomposer; il se sublime de la phtalylimide.

Une dissolution alcoolique d'éther phtalylaspartique, saturée de gaz ammoniac sec, fournit au contact de l'air un précipité de *phtalimide ammonique* $C^6H^4.C^2O^2.Az^2O^4$, qui se décompose à 219° en ammoniacque et en phtalimide.

III. *Action de l'aniline sur l'acide phtalylaspartique.* — L'aniline réagit sur l'acide phtalylaspartique avec élimination d'eau, en donnant

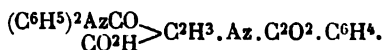
la *phénylimide phtalylaspartique*
$$\begin{array}{c} C^6H^4.C^2O^2.Az.CH \\ | \\ CH^3 \end{array} > C^2O^2.AzC^6H^5$$

qui cristallise en aiguilles prismatiques brillantes, fusibles à $263-264^\circ$, peu solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, plus solubles dans l'acide acétique. Elle se décompose à une température élevée en *phénylphtalimide*, en laissant un résidu charbonneux.

Chauffée à 200° avec 1 molécule d'acide amidobenzoïque, la phénylimide phtalylaspartique fournit de l'aniline et de l'acide *phtalylaspartamidobenzoïque*

$$C^6H^4 = C^2O^2.Az.CH > C^2O^2.Az.C^6H^4CO^2H$$

IV. *Action de la diphenylamine sur l'acide phtalylaspartique.* — En chauffant un mélange de diphenylamine et d'acide phtalylaspartique, on obtient un mélange assez complexe, d'où l'auteur a pu isoler trois corps bien déterminés, qui présentent tous les trois la composition de la *diphénylasparagine phtalique*



Un des corps fond à 112° , il renferme $2H^2O$; au-dessus de 100° , cette eau est éliminée; la substance anhydre fond à $178-180^\circ$.

Le second fond à $193-194^\circ$, et renferme 1 molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd complètement dans le vide sec.

Finalement le troisième isomère est anhydre. Il cristallise en lamelles fusibles à $203-204^\circ$.

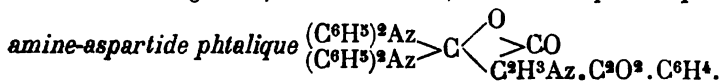
L'ammoniacque alcoolique agit sur ces diphénylasparagines phtaliques. Avec l'isomère fusible à 112° on obtient en premier lieu de la *diphénylasparagine* $(C^6H^5)^2Az - \begin{array}{c} CO \\ | \\ CO^2H \end{array} > C^2H^3.AzH^3$.

L'isomère fusible à $193-194^\circ$, dans les mêmes circonstances, donne d'abord un sel ammonique, cristallisant en fines aiguilles; à 180° , on obtient de la phtalimide ammonique à côté de produits amorphes qui n'ont pu être purifiés.

Avec l'isomère fusible à $203-204^\circ$, on obtient principalement un corps qui paraît être la diphénylasparagine correspondante.

En traitant par l'ammoniacque la solution alcoolique du produit de la réaction entre l'acide phtalylaspartique et la diphenylamine, il se

précipite un mélange de diphénylamine et d'un nouveau corps; on traite par l'éther, qui ne dissout que la diphénylamine et on purifie le produit par des cristallisations répétées dans l'alcool. On obtient ainsi de fines aiguilles, fusibles à 273°, constituées par la *diphényl-*



En même temps que ce corps, fusible à 273°, il se forme un isomère, fusible à 285-286°.

Ces deux aspartides, chauffés en vase clos à 200° avec de l'acide chlorhydrique, se décomposent en diphénylamine, en acide phtalique et en acide aspartique.

Avec l'ammoniaque alcoolique à 125°, on obtient de la *diphényl-*
aminefumarimide
$$\begin{array}{c} (\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{Az} \\ (\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{Az} \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \text{O} \quad \text{CO} \end{array}$$
 qui cristallise dans l'alcool en aiguilles aplaties, fusibles à 275-276° et que l'acide chlorhydrique à 200° scinde en diphénylamine et en acide fumarique; ce dernier se transforme facilement, en partie, en acide malique.

V. *Action de la méthylaniline sur l'acide phtalylaspartique* — La méthylaniline s'unit d'abord à l'acide phtalylaspartique avec un léger dégagement de chaleur, pour former un simple sel, qui vers 150° perd de l'eau en fournissant la *méthylphénylaspargine phtalique*
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} > \text{Az} - \text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}^2\text{H} \\ \diagdown \end{array} \text{C}^2\text{H}^3 - \text{C}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4.$$

Ce corps n'a pu être obtenu cristallisé.

Par l'action ultérieure de la méthylaniline, on obtient la *méthyl-*
phénylaspargide phtalique
$$\begin{array}{c} \text{O} - \text{C} = (\text{Az} \cdot \text{CH}^3) \\ \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^3 \cdot \text{C}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \end{array}$$

Cette dernière cristallise dans l'acide acétique bouillant en petites aiguilles brillantes, fusibles à 258-260°. Par l'action ultérieure de la méthylaniline, cette substance se transforme en *acide méthylphénylfumaramique* $(\text{CH}^3)(\text{C}^6\text{H}^5)\text{Az} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO}^2\text{H}$ et en

méthylfumarimide
$$\begin{array}{c} \text{O} - \text{C} (\text{AzCH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^5) \\ \text{CO} - \text{CH} = \text{CH} \end{array}$$
 qui est le produit ultime

de la réaction.

L'acide méthylfumaramique cristallise en aiguilles fusibles à 128°, qu'on obtient très facilement par l'action de l'acide fumarique ou de l'acide malique sur la méthylaniline.

La méthylfumarimide cristallise en aiguilles groupées, fusibles à 187°,5. Traitée en solution chloroformique par la quantité calculée

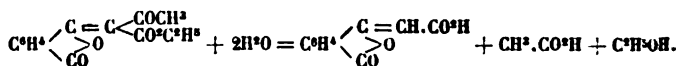
de brome, elle fournit un dérivé d'addition *dibromé* $C^{18}H^{18}Br^2Az^2O^2$, fusible à 206-207° en se décomposant.

La méthylfumarimide se dissout, sans former de dérivé nitré, dans l'acide nitrique fumant; l'acide chlorhydrique la scinde, à 170-180°, en méthylaniline et en acide fumarique.

La transformation de l'acide aspartique en acide phthalylaspartique et en acide fumarique, offre un nouvel exemple du passage d'un acide amidé à l'acide non saturé correspondant, exempt d'azote.

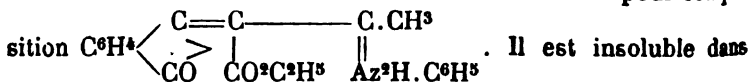
G. DE B.

Sur l'éther phthalylacéto-acétique; C. BULOW (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 236, p. 184 à 194). — Pour préparer cette combinaison décrite par MM. Em. Fischer et Koch (t. 40, p. 439), il vaut mieux abandonner le mélange de chlorure de phtalyle et d'éther sodacétique, à froid pendant 1 à 2 jours, puis agiter le produit de la réaction avec de l'eau. On le fait alors cristalliser dans l'acide acétique ou dans l'alcool. Il est soluble dans les acides sulfurique et azotique; l'eau l'en précipite de nouveau sans altération. Si l'on chauffe la solution sulfurique à 65°, l'éther phthalylacéto-acétique se dédouble en donnant l'acide phthalylacétique.



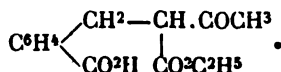
L'éther phthalylacétique se dissout dans la potasse alcoolique et la solution abandonne peu à peu une combinaison potassique bien cristallisée $C^{16}H^{18}O^7K^2$ (soit $C^{14}H^{12}O^5 + K^2O + C^2H^5OH$), très soluble dans l'eau. L'ammoniaque convertit l'éther en *phthalylk-diamide* à froid; en *phthalimide* à chaud.

La phénylhydrazine s'y unit avec une forte élévation de température, qu'il est bon de modérer; il y a élimination d'eau et, après refroidissement, la masse se concrète. Le produit formé cristallise dans l'alcool bouillant en tables à faces rhombes. Il a pour composition



l'eau, peu soluble dans l'éther, soluble dans l'acide acétique, l'alcool, l'acide sulfurique concentré, les alcalis dilués. Il fond à 236-238°. Comme produit secondaire, il se forme de la phtalyle-phénylhydrazine, fusible à 179°.

Acide orthocarboné de l'éther benzylacéto-acétique



Il se forme par l'action de la poudre de zinc sur l'éther phtalylacéto-acétique en solution acétique, au bain-marie. La solution étendue d'eau abandonne lentement à froid le produit de réduction en faisceaux d'aiguilles incolores, fusibles à 92°. Le sel d'argent est un précipité amorphe, mais cristallisable, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme; il fond à 120-121°.

La baryte bouillante transforme l'éther-acide en *acide benzylacétone-o.-carbonique* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^2-CH^2.CO.CH^3 \\ CO^2H \end{smallmatrix}$. Mis en liberté, cet acide cristallise en fines aiguilles, fusibles à 114°, solubles dans tous les dissolvants usuels.

La phénylhydrazine s'unit, avec élimination d'eau, à l'éther-acide ci-dessus, dissous dans l'alcool absolu froid.

Le produit de condensation $C^6H^4(CO^2H).CH^2.CH \text{ — } C.CH^3$
 $\begin{smallmatrix} CO^2C^2H^5 \\ | \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} Az^2H.C^6H^5 \end{smallmatrix}$
 se dépose en fines aiguilles jaunâtres, solubles dans l'alcool, etc., fusibles à 235°. Maintenu à 100°, il perd les éléments de l'eau et de l'alcool et se transforme en un composé $C^{18}H^{16}Az^2O^3$ cristallisant dans l'acide acétique en petits cristaux fusibles à 229°.

ED. W.

Action du brome et de l'eau sur l'acide α -m.-isocymènesulfonique et constitution des acides m.-isocymènesulfoniques α et β ; W. KELBE et N. de CZARNOMSKI (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 335, p. 272 à 299). — Ce mémoire complète les notes publiées antérieurement (t. 37, p. 363 et 571; t. 44, p. 210; t. 47, p. 61).

Le sel de plomb de l'acide β -bromo-m.-isocymène sulfonique $(C^{10}H^{12}BrSO^3)^2Pb + H^2O$ cristallise en aiguilles blanches, très peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool faible. Le sel de baryum forme des lamelles anhydres. Le sel de cuivre cristallise avec $4H^2O$ en lamelles vertes. Le sel de potassium $C^{10}H^{12}Br.SO^3K + H^2O$ se dépose en aiguilles soyeuses. L'amide $C^{10}H^{12}Br.SO^3.AzH^2$, obtenue en traitant par l'ammoniaque le produit de l'action de PCl^5 sur le sel de potassium, se présente en lamelles ou en aiguilles qui fondent à 162°.

Acide α -bromisocymènesulfonique (action de l'acide sulfurique fumant sur l' α -bromo-isocymène, qui bout à 225 et non à 235°, obtenu dans la bromuration de l'acide α -méta-isocymènesulfonique). Il fond à 126° et donne les sels: $(C^{10}H^{12}BrSO^3)^2Ba + 7H^2O$, aiguilles groupées en mamelons; — $(C^{10}H^{12}BrSO^3)^2Cu + 7H^2O$, mamelons

verts; $-C^{10}H^{12}BrSO^3K + H^2O$ et $C^{10}H^{12}BrSO^3Na + H^2O$, aiguilles efflorescentes très solubles.

L'amide $C^{10}H^{12}BrSO^3(AzH^2)$ cristallise en aiguilles fusibles à 170° .

Dibromocymène. — A été obtenu comme le bromocymène, mais plus difficilement, en faisant agir le brome sur l'acide α -bromocymènesulfonique. C'est une huile jaunâtre qui distille à $272-274^\circ$.

Le β -*bromo-isocymène*, obtenu en soumettant le β -bromo-m.-isocymènesulfonate de potassium à l'action de la vapeur d'eau surchauffée, est un liquide incolore, bouillant à 224° , d'une odeur moins prononcée que la combinaison α , étudiée antérieurement. L'oxydation par l'acide azotique étendu le convertit en acide bromo-m.-toluïque, poudre cristalline fusible à $152-153^\circ$.

Comme conclusion, les auteurs assignent aux composés suivants les positions des groupes substitués :

	Composés α .	Composés β .
Acides bromotoluiques $CH^3.CO^2H.Br$	1.3.6	1.3.4
Bromocymènes $CH^3.C^3H^7.Br$	1.3.6	1.3.4
Acides cymènesulfoniques $CH^3.C^3H^7.SO^3H$	1.3.6	1.3.4
Acides cymènesulf. bromés $CH^3.C^3H^7.Br.SO^3H$.	1.3.6.4	1.3.4.6
Dibromocymène $CH^3.C^3H^7.Br.Br$	1.3.4.6	
Acides bromisophtaliques $CO^2H.CO^2H.Br$	1.3.6	1.3.4

ED. W.

Action de l'acide nitrique étendu sur la mono- et sur la diméthylaniline; K. H. MERTENS (D. ch. G., 19, p. 2123). — En versant avec précaution la dissolution sulfurique de mono- ou de diméthylaniline dans l'acide nitrique fumant et en faisant bouillir, on obtient par addition d'eau une *trinitro-phénylméthylnitramine* $C^6H^3(AzO^2)^3Az.CH^3.AzO^2$ (Romburgh). L'acide nitrique étendu agit d'une tout autre manière. Il se forme de la *dinitrodiméthylaniline* sans élimination du groupe méthyle.

On refroidit à 0° un mélange de 6 litres d'eau et 6 litres d'acide nitrique ordinaire et on ajoute peu à peu 500 grammes de diméthylaniline. Pendant l'opération, il est nécessaire de refroidir constamment; le liquide clair devient d'un brun foncé, puis subitement orangé, et il se forme des cristaux; au bout de quelques heures, on filtre sur une toile, on rajoute un litre d'acide nitrique aux eaux-mères et on retraits celles-ci par 400 grammes de diméthylaniline. On lave les cristaux à l'eau et on purifie par cristallisation dans l'alcool ou dans la benzine. On obtient ainsi des cristaux jaunes à reflet bleuâtre, solubles dans l'acide chlorhydrique, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique et l'alcool, peu solubles dans l'eau

bouillante et dans l'éther. Le produit est une *diméthylaniline dinitrée* $C^6H^3(AzO^2)_{(2)}(AzO^2)_{(4)}(Az.CH^3.CH^3)_{(1)}$. — Il fond à 86-87°.

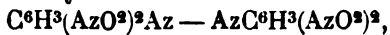
L'acide nitrique fumant le transforme à l'ébullition en tétranitromonométhylaniline, fusible à 127°, avec dégagement de vapeurs nitreuses.

La dinitrodiméthylaniline, chauffée avec de la potasse caustique à 10 0/0, se scinde nettement en diméthylamine et en dinitrophénol potassique.

En faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique sur de la dinitrodiméthylaniline sèche, il se forme un chlorhydrate jaune qui, exposé à l'air, perd la totalité de son acide chlorhydrique. Le *chloroplatinate* cristallise en pyramides d'un rouge brun, se décomposant à 80°.

Isodinitrodiméthylaniline $C^6H^3Az^2O^4$. — En ajoutant assez rapidement de la diméthylaniline à de l'acide nitrique étendu, en laissant la température s'élever, il se forme une masse brune pâteuse; en traitant par l'alcool bouillant, on obtient 15 0/0 du poids de la diméthylaniline employée, sous la forme d'une poudre d'un orangé clair, qu'on fait cristalliser dans le phénol bouillant; on obtient de magnifiques lamelles d'un jaune brun éclatant, se décomposant à 272°. Ce corps, dissous dans l'acide sulfurique concentré, et soumis à l'ébullition avec de l'acide nitrique fumant, se transforme, avec dégagement de vapeurs nitreuses, en *dinitrophénylméthylnitramine* $C^6H^3(AzO^2)^2(Az.CH^3.AzO^2)$. Ce dernier cristallise en lamelles presque incolores, qui font explosion à 220°.

La potasse caustique n'attaque l'isodinitrodiméthylaniline qu'en solution concentrée, avec dégagement de méthylamine. Le phénol bouillant dégage des torrents de bioxyde d'azote et il se forme de



la *tétranitrodiméthylazobenzine*



qui cristallise en aiguilles d'un rouge de feu, ressemblant à s'y méprendre à l'iodure de mercure.

Action de l'acide nitrique étendu sur la monométhylaniline. On dissout 10 grammes de monométhylaniline dans 100 grammes d'acide nitrique additionné de 50 grammes d'eau et on chauffe avec précaution à 60°. Le liquide se colore en vert foncé, puis en brun, et il se produit une réaction énergique. Par le refroidissement, on obtient une huile noire, soluble dans l'alcool, qui, soumise à l'ébullition avec l'acide nitrique, fournit de la *trinitromonométhylaniline*.

G. DE B.

Sur la trianisylarsine et ses dérivés; A. MICHAELIS et L. WEITZ (*D. ch. G.*, t. 30, p. 48). *Préparation de la trianisylarsine.* — On obtient la trianisylarsine $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ par l'action du sodium sur un mélange de chlorure d'arsenic et de parabromoanisole $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br}\cdot\text{OCH}_3$. Pour préparer ce dernier, on dissout 250 grammes d'anisol dans 500 centimètres cubes de sulfure de carbone, on ajoute de l'eau et peu à peu la quantité calculée de brome, en refroidissant; l'acide bromhydrique formé est retenu par l'eau; on lave la dissolution sulfocarbonique et on rectifie. Le p.-bromo-anisol passe à 217°.

La transformation de ce produit en arsine s'effectue de la manière suivante :

On mélange 50 grammes d'anisol bromé avec 30 grammes de chlorure d'arsenic, on ajoute au mélange quatre fois son volume d'éther, une petite quantité d'éther acétique et 20 grammes de sodium en menus fragments; il se produit une réaction énergique qui maintient l'éther en ébullition pendant plus d'une heure; on filtre, on lave à l'éther et on expose le précipité à l'air sur un tamis; l'éther s'évapore rapidement. En broyant la masse, le sodium inattaqué reste sur le tamis, tandis que le produit de la réaction traverse les mailles. On le projette par petites portions à la fois dans de l'eau, on filtre, on lave le précipité à l'eau, à l'alcool et à l'éther, et on épuise par la benzine. L'arsine se dissout en laissant un résidu d'arsenic métallique. Par évaporation du dissolvant, la trianisylarsine se sépare; on la purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzine. On obtient ainsi de beaux cristaux cubiques, fusibles à 156°, solubles dans la benzine, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Chlorure de dianisylarsine $\text{AsCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$. — En chauffant modérément la trianisylarsine avec l'acide iodhydrique ($D = 1.56$), il se forme une huile rouge, constituée par un *iodure dianisylarsinique*, qui, par l'action ultérieure de l'acide iodhydrique se transforme en anisol et en iodure d'arsenic. En interrompant l'action et en sursaturant le liquide par la soude caustique, il y a décoloration; on épuise par la benzine; ce dissolvant enlève de l'anisol et un corps solide, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool ou dans la benzine, et qui est constitué par l'oxyde de dianisylarsine $(\text{As} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{smallmatrix})_2\text{O}$, fusible à 130°. Cette substance, traitée par l'acide chlorhydrique concentré, se dissout en fournissant un corps huileux, qui ne tarde pas à se prendre en masse. Ce corps, qui constitue le chlorure cherché, cristallise dans l'éther en larges

aiguilles jaunâtres, fusibles à 79-80°; traité par la soude caustique, il régénère l'oxyde de dianisylarsine.

Chlorure de mono-anisylarsine $C^6H^4<\begin{smallmatrix} OCH^3 \\ AsCl^2 \end{smallmatrix}$. — On chauffe pendant 24 heures à 200° de la trianisylarsine avec un grand excès de chlorure d'arsenic. On distille l'excès de chlorure d'arsenic. Lorsque la température atteint 200°, on distille sous pression réduite. Le chlorure passe à 230°, sous la pression de 117 millimètres, sous la forme d'un liquide incolore, que la soude caustique transforme en *oxyde de mono-anisylarsine* $C^6H^4<\begin{smallmatrix} OCH^3 \\ AsO \end{smallmatrix}$, masse cristalline incolore, analogue à l'oxyde de monophénylarsine. Le dichlorure, traité par le chlore à 0°, fournit un liquide jaune épais, constitué par un tétrachlorure $C^6H^4<\begin{smallmatrix} OCH^3 \\ AsCl^4 \end{smallmatrix}$. En traitant ce dernier par l'eau, on constate une élévation considérable de température, et au bout de quelque temps il se sépare en abondance de l'*acide mono-anisylarsinique* $C^6H^4<\begin{smallmatrix} OCH^3 \\ AsO(OH) \end{smallmatrix}$. On filtre, on lave à l'eau froide et on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Cette substance forme des croûtes cristallines, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool; chauffé rapidement, il fond à 159-160°; en opérant avec lenteur, il y a perte d'eau et transformation en un anhydride infusible, l'*arsino-anisol* $C^6H^4<\begin{smallmatrix} OCH^3 \\ AsO \end{smallmatrix}$, qui, par ébullition avec l'eau, régénère facilement l'acide. Le sel d'argent $C^6H^4<\begin{smallmatrix} OCH^3 \\ AsO(OAg) \end{smallmatrix}$ s'obtient sous forme d'un précipité blanc, par l'addition de nitrate d'argent à une solution ammoniacale de l'acide.

Les auteurs ont préparé d'une manière analogue la *triphénythylarsine* $(C^6H^4OC^2H^5)^3As$ en partant de *phénéthol bromé*. L'arsine est soluble dans l'éther et fond à 88-89°; le rendement est peu élevé.

Les chlorures phosphoreux et antimonieux réagissent également sur le bromo-anisol et le sodium; on a pu obtenir à l'état cristallisé la triphosphine et la tristibine. Le rendement, très faible, s'est opposé à une étude approfondie de ces produits. G. DE B.

Sur la triphénylbismuthine et ses dérivés; A. MICHAELIS et A. POLIS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 54). — *Préparation de la triphénylbismuthine* $(C^6H^5)^3Bi$. — On obtient la bismuthine par l'action de la benzine bromée sur un alliage de bismuth et de sodium, renfermant 10 0/0 de ce dernier métal. On prépare

l'alliage en projetant peu à peu la quantité nécessaire de sodium dans du bismuth en fusion. La combinaison a lieu avec dégagement de lumière. On chauffe pendant cinquante heures, dans un réfrigérant à reflux, 500 grammes de cet alliage, grossièrement pulvérisé, avec 520 grammes de benzine bromée et une petite quantité d'éther acétique; la réaction étant achevée, on filtre, on épuise le résidu à plusieurs reprises par la benzine, et on distille dans le vide. La bismuthine reste sous la forme d'un liquide se solidifiant par le refroidissement; on la purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient 60 à 70 grammes de bismuthine brute. La triphénylbismuthine cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 82° , très solubles dans l'éther et dans la ligroïne, peu solubles dans l'alcool froid. Sa densité à 20° est 1,5851. Chauffée légèrement avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se scinde en benzine et en chlorure de bismuth BiCl^3 .

Chlorure de triphénylbismuthine $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{BiCl}^3$. — En faisant passer un courant de chlore à la surface d'une dissolution de triphénylbismuthine dans la ligroïne, il se sépare un précipité blanc; lorsque la quantité de produit reste stationnaire, on filtre, on sèche et on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, le chlorure cristallise en beaux prismes fusibles à 140° , très solubles dans la benzine et résistant à l'action de l'acide chlorhydrique concentré.

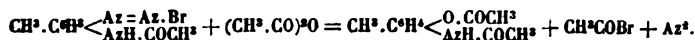
Bromure de triphénylbismuthine $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{BiBr}^3$. — On ajoute la quantité théorique de brome dissous dans la ligroïne à une dissolution dans la ligroïne de triphénylbismuthine; on filtre, on sèche et on fait cristalliser dans un mélange d'alcool et de benzine. Le bromure de triphénylbismuthine cristallise en longs prismes jaunes, fusibles à 119° , peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, très solubles dans la benzine.

Le bromure et le chlorure de triphénylbismuthine, traités par une solution alcoolique de sulfure d'ammonium, régénèrent la bismuthine avec formation de soufre, d'hydracide et d'une certaine quantité de sulfure de bismuth.

G. DE B.

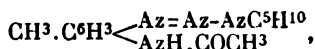
Sur les réactions de quelques composés diazoïques et diazo-amidiques; O. WALLACH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 35, p. 233 à 255). — Ainsi que l'a montré l'auteur, les dérivés monacétylés des diamines fournissent des dérivés diazoïques doués d'une stabilité relativement grande, à l'état sec; leurs bromhydrates sont très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'action de l'anhydride acétique sur le dérivé azoïque de l'o.-cré-

syènediamine monacétique conduit directement au dérivé acétique du phénol correspondant :

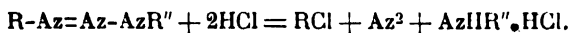


Les mêmes dérivés diazoïques s'unissent au nitréthane pour donner les combinaisons azoïques mixtes de M. V. Meyer (t. 26, p. 366). Avec les amines grasses, ils donnent des dérivés diazo-amidés, analogues à ceux que MM. Baeyer et Jaeger ont obtenus par le diazobenzol et la diéthylamine ou la pipéridine (t. 24, p. 184 ; t. 25, p. 204). Les amines secondaires de la série grasse donnent ainsi des dérivés diazo-amidés, se distinguant par leur faible solubilité et souvent par leur facilité de cristallisation.

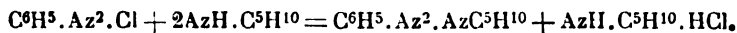
On attribue généralement aux composés diazo-amidés les caractères de bases faibles. En voulant préparer le chlorhydrate d'acétocrésylènediazopipéridide



l'auteur a dédoublé ce composé en chlorure diazoïque et chlorhydrate de pipéridine. Il rappelle encore quelques propriétés générales des dérivés diazo-amidés (des amines secondaires), notamment la réaction des hydracides en solution concentrée, qui les dédouble d'après l'équation générale

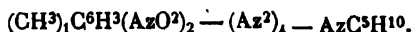


Phényldiazopipéridide $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}^2.\text{AzC}^5\text{H}^{10}$. — Ce composé, déjà décrit par MM. Baeyer et Jaeger (t. 25, p. 204), s'obtient avec une grande facilité en introduisant dans une solution aqueuse froide de pipéridine (100 p.) et de potasse (60 p.), 100 parties d'aniline convertie en chlorure de diazobenzol. La potasse a pour but de remplacer une des 2 molécules de pipéridine nécessaire pour déterminer la réaction normale



Le produit, purifié par cristallisation, fond à 43°. L'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique, le dédoublent en benzine chlorée ou iodée et sel de pipéridine ; avec l'acide sulfurique étendu, on obtient du phénol.

Crésyle-*p*-diazopipéridide $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}^2.\text{AzC}^5\text{H}^{10}$. — Obtenue comme la précédente, en partant de la paratoluidine, elle cristallise en gros prismes fusibles à 41°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Le produit dérivé de l'orthotoluidine est liquide.

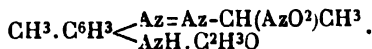
O.-nitrocrésyle-p.-diazopipéridide

Liquide oléagineux.

P.-nitrocrésyle-o.-diazopipéridide. — Cristaux fusibles à 50-51°. Ces composés sont obtenus avec les nitrotoluidines fusibles respectivement à 77°,5 et à 107°. La métanitriline fournit une pipéridide oléagineuse.

COMPOSÉS DÉRIVÉS DE LA M.-CRÉSYLÈNEDIAMINE. — Le *bromure diazoïque* $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2.\text{Br}$ $\text{AzH}.\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$, obtenu en ajoutant une solution concentrée de nitrite de sodium à l'acétoparatoluide arrosée de HBr concentré est un précipité jaune, soluble dans l'alcool froid et s'en séparant par l'addition d'éther. Il est relativement très stable. Traité par l'anhydride acétique, il fournit le *diacétamido-crésol* $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^3.\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}.\text{AzHC}^2\text{H}^3\text{O}(1.2.4)$, qui fond à 132°,5 (et non à 137°).

Le même bromure diazoïque donne, avec une solution de nitro-éthane (1 mol.) et d'éthylate de sodium (1 mol.), un précipité rouge cristallisant dans l'alcool étheré en belles aiguilles qui fondent à 143°. C'est l'*acétoparatoluidediazonitréthane*



Acétoluide-o.-diazodiéthylamine $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2.\text{Az}^2.\text{Az}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ $\text{AzH}.\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$.

— Cristaux aciculaires incolores, fusibles à 108°.

Acétoluide-o.-diazopipéridide $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2.\text{AzC}^5\text{H}^{10}$ $\text{AzH}.\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$. — Elle cristallise dans l'alcool ou dans l'éther et fond à 154°. Traitée en solution alcoolique par le gaz chlorhydrique, elle se dédouble en chlorure diazoïque qui se précipite et chlorhydrate de pipéridine qui reste dissous. Chauffée, au contraire, avec les hydracides en solution concentrée, elle se dédouble en acétoluide chlorée, bromée ou iodée, azote et pipéridine.

ED. W.

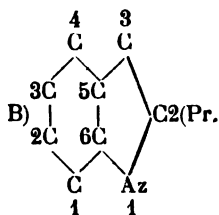
Sur les hydrazines; Em. FISCHER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 236, p. 198). — L'auteur a vérifié sur la *phénylhydrazine* industrielle quelques-unes des propriétés de ce corps. Sa distillation doit être faite de préférence dans le vide, car elle se décompose un peu sous la pression ordinaire, sous laquelle elle bout à 241-242°. Densité à 22°,7 = 1,097.

Pour préparer la *méthylphénylhydrazine*, on verse un mélange de 5 kilogrammes de méthylphénylnitrosamine et de 10 kilo-

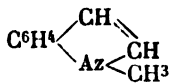
grammes d'acide acétique cristallisable sur 20 kilogrammes de poudre de zinc arrosée de 35 kilogrammes d'eau. On agite en maintenant le mélange à 10-20° par l'addition de glace (il en faut 45 kilogrammes ajoutés peu à peu). Après quelques heures, on chauffe jusque vers l'ébullition, puis l'on filtre. Le zinc en excès est dissous dans HCl très étendu et chaud, d'où l'on sépare ensuite la base par un grand excès de soude concentrée et par l'éther; enfin, on distille celui-ci. On obtient ainsi 2^{ks},185 de méthylphénylhydrazine brute, donnant 2^{ks},085 de sulfate pur. La base pure bout à 131° sous une pression de 35 millimètres; à 227° sous la pression de 745 millimètres; dans ce dernier cas, elle se colore en jaune.

ED. W.

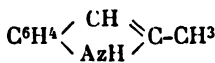
Synthèse de dérivés indoliques. Indols dérivés de la phénylhydrazine; Em. FISCHER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 336, p. 116 à 126 et 126 à 151). — Ces deux mémoires sont une extension des notes déjà publiées par l'auteur (t. 43, p. 511, et t. 47, p. 444 à 451). Du premier mémoire, nous ne relèverons que ce qui a trait à la notation et à la nomenclature des composés en question. L'anneau pyrrolitique que renferme la molécule de l'indol, est représenté par le symbole Pr et les substitutions dans les différents membres de ce noyau sont indiqués par les chiffres 1^a, 2^a et 3^a. Lorsqu'il y a substitution dans le noyau benzique, elle est indiquée par la lettre B et par un chiffre indiquant la position conformément au schéma :



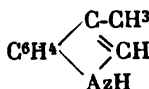
Ainsi l'on a pour les divers monométhyl-indols



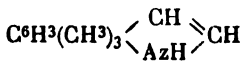
Pr. 1. méthylindol.



Pr. 2. méthylindol.



Pr. 3. méthylindol (scatol).



B. 3. méthylindol.

Le second mémoire comprend la description du *méthylindol* P.2 (méthylkétol), obtenu par la phénylhydrazine et l'acétone; du *diméthylindol* Pr.2, 3, dérivé de l'éthyl-méthylacétone; du *méthyléthylindol* Pr.2, 3, dérivé de la méthyle-propylacétone; du *phénylindol* Pr.2 (par l'acéto-phénone); du *diphénylindol* Pr.2, 3 (par la désoxybenzoïne); du *méthylindol* Pr.3 ou scatol, dérivé de l'aldéhyde propionique; de l'*acide indolcarbonique* Pr.2, dérivé de l'acide pyruvique; de l'*acide méthylindolacétique* qui s'obtient à l'aide de l'acide lévulique.

ED. W.

Indols obtenus par la méthylphénylhydrazine;
J. DEGEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 336, p. 151 à 164). *Diméthylindol* Pr.1, 2. — Un mélange de 3 parties d'hydrazine avec 2 parties d'acétone se trouble après quelque temps, par suite d'une élimination d'eau. Le produit obtenu bout, après dessiccation, à 182° sous une pression de 200 millimètres (à 215° sous 760 millimètres de pression, en s'altérant). C'est l'*acéto-méthylphénylhydrazine* $C^{10}H^{14}Az^2$, huile jaunâtre, d'une odeur agréable, soluble dans l'eau, l'alcool, etc. Chauffée à 130° avec 5 parties de chlorure de zinc, elle se convertit en *diméthylindol* $C^{10}H^{14}Az$ qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau, après addition d'eau bouillante et d'un peu d'acide sulfurique. Le diméthylindol Pr.1, 2 est fusible à 56° et cristallise en aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, peu solubles dans l'eau chaude. Il est soluble dans HCl concentré et la solution colore le bois de pin comme l'indol. Il est sans action sur les sels de cuivre et d'argent, en présence des alcalis, mais est oxydé par le chlorure ferrique et par l'acide chromique. Le picrate cristallise dans la benzine en fines aiguilles rouges.

Méthylphénylindol Pr.1, 2. — On prépare d'abord l'*acétophénone-méthylphénylhydrazine* (cristaux jaunâtres, fusibles à 49-50°) qu'on traite ensuite par $ZnCl^2$ à 130°; le produit de la réaction, additionné d'un peu d'acide sulfurique étendu, est épuisé par l'éther. L'extrait étheré est épuisé par la ligroïne à 0° pour le priver d'un produit oléagineux. Cristallisé dans l'alcool ou la ligroïne bouillante, il se dépose en prismes pointés, fusibles à 100-101°; il distille sans décomposition. Sa solution dans HCl, qui est précipitée par l'eau, colore le bois de pin en violet.

Acide diméthylindolcarbonique Pr.1, 2, 3. $C^{11}H^{14}AzO^2$. — On traite par le chlorure de zinc le *méthylphénylhydrazine-acéto-acétate d'éthyle*, huile incristallisable obtenue par l'action de l'hydrazine sur l'acéto-acétate d'éthyle. Le produit de la réaction de

ZnCl_2 est l'éther de l'acide diméthylindolcarbonique, qui cristallise dans un mélange d'alcool et de ligroïne en fines aiguilles fusibles à 95° . Saponifié par la potasse alcoolique, il fournit l'acide lui-même, qui se sépare par l'addition d'acide sulfurique étendu. L'acide libre cristallise dans l'alcool en petites tables hexagonales, incolores et brillantes, fusibles à 185° , assez solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'eau. Son sel ammoniacal perd son ammoniacque par l'ébullition. Le sel de sodium se précipite, par l'addition d'un excès de soude, en fines aiguilles brillantes. Chauffé à 200° , l'acide se dédouble en CO_2 et diméthylindol Pr. 1, 2, fusible à 56° .

Acide diméthylindolacétique Pr. 1, 2, 3. — Le lévulate d'éthyle s'unit lentement à la méthylphénylhydrazine, avec élimination d'eau, en donnant une huile qui ne distille pas sans décomposition dans le vide. L'éther diméthylindolacétique, qui en résulte par l'action de ZnCl_2 , est une huile soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans la ligroïne. L'acide libre cristallise dans l'alcool éthéré en lamelles peu colorées, fusibles à 180° . A $200\text{--}210^\circ$, il se décompose en perdant CO_2 et en donnant le

Triméthylindol Pr. 1, 2, 3. — Huile distillant vers 280° , soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, ainsi que dans l'eau chaude. Il donne un picrate caractéristique, en aiguilles rouges fondant à 150° et renfermant $\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{Az}.\text{C}^6\text{H}_3(\text{AzO}^2)^3.\text{O}$. Le triméthylindol est soluble dans HCl et précipitable par l'eau. L'acide azoteux le convertit en une résine foncée.

Propylidène-phénylhydrazine $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2$. — Elle se produit par la condensation de la méthylphénylhydrazine avec l'aldéhyde propionique. C'est une huile jaunâtre, distillant à 198° sous une pression de 170 millimètres. Traitée par le chlorure de zinc, elle donne un diméthylindol qui, d'après le mode de synthèse, doit être Pr. 1, 3.

ED. W.

Indols dérivés de l'acide méthyldiazine-benzoïque ; ANT. RÖDER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 236, p. 164 à 173). — L'acide hydrazine-benzoïque se combine aux acétones, etc., comme les autres hydrazines. Pour préparer l'acide m.-hydrazine-benzoïque, on ajoute une quantité calculée de nitrite à 100 grammes d'acide m.-amidobenzoïque, délayé dans 400 grammes d'eau et 190 grammes d'acide chlorhydrique, puis on verse la solution dans une solution refroidie de sulfite de sodium (4 mol. de ce sel pour 1 mol. d'acide amidé). Quand le mélange, d'abord rouge, est devenu jaune pâle, on y ajoute HCl concentré qui précipite le chlor-

hydrate hydrazinique. Ce dernier abandonne l'acide hydrazinebenzoïque lorsqu'on traite sa solution par l'acétate de sodium.

Acide acétonehydrazinebenzoïque $C^{10}H^{12}Az^2O^2$. — Il se dépose lorsqu'on ajoute de l'acétate de sodium à une solution de chlorhydrate d'acide hydrazinebenzoïque dans une solution aqueuse chaude d'acétone. Il cristallise dans l'alcool faible ou dans l'éther en fines aiguilles fusibles à 150° , peu solubles dans l'eau et dans l'éther, insolubles dans la benzine et dans la ligroïne, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique. Son sel de sodium, peu soluble dans un excès de soude, se dépose sous forme cristalline. Son éther $C^{10}H^{11}Az^2O^3$. C^2H^5 cristallise dans la benzine bouillante ou dans l'alcool faible, fond à $90-91^\circ$ et distille sans décomposition dans le vide.

L'acide ainsi que son éther paraissent être convertis en dérivés indoliques par l'action de $ZnCl^2$ fondu.

Acide hydrazinebenzopyruvique $C^{10}H^{10}Az^2O^4 + H^2O$. — Il s'obtient facilement en présence de HCl étendu et cristallise dans l'acide acétique en forme de fuseaux. Il fond à $206-208^\circ$ en dégageant beaucoup d'anhydride carbonique. L'alcool bouillant et l'acide acétique le dissolvent seuls, et en petite quantité. Son sel d'ammonium est stable; il donne avec l'azotate d'argent un précipité floconneux; le sel de baryum cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles. L'éther (obtenu par l'alcool et l'acide sulfurique) $C^{10}H^8Az^2O^4$. $(C^2H^5)^2$ cristallise en fines aiguilles et fond à $101-102^\circ$; il distille dans le vide.

Chauffé à $215-220^\circ$ avec du chlorure de zinc, cet éther fournit, outre une résine et de l'indol, de l'*indoldicarbonat monoéthylique* $C^{10}H^6AzO^4$. C^2H^5 , qui cristallise dans l'éther en petites aiguilles jaunâtres, solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'éther et très peu dans l'eau. Son sel d'ammonium donne avec un excès de soude le sel de sodium, peu soluble, et avec le nitrate d'argent un précipité décomposable par l'eau bouillante. L'éther acide fond à 250° en se décomposant.

Acide indoldicarbonique $C^{10}H^7AzO^4$. — Obtenu par saponification de l'éther précédent. Il est soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique et cristallise en fines aiguilles, peu solubles dans l'éther et dans l'eau. Il fond à 250° en se décomposant; le produit de la distillation offre les caractères de l'indol. Cet acide doit renfermer un carboxyle dans le noyau benzique, et l'autre dans le noyau pyridique.

L'auteur a encore préparé les produits de la combinaison de l'acide hydrazinebenzoïque avec l'aldéhyde benzoïque, le glucose et le phénylsénévol.

Acide benzylidène-hydrazinecarbonique $C^{14}H^{12}Az^2O^2$. — On ajoute l'aldéhyde benzoïque à la solution acétique de l'acide hydrazinebenzoïque. L'eau sépare le produit, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Tables fusibles à 170-172°, peu solubles dans l'eau. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling. Le sel de sodium est peu soluble.

Acide phénylglucosazonecarbonique $C^{20}H^{22}Az^4O^6$. — On chauffe 1 partie de chlorhydrate hydrazinebenzoïque avec 1 partie de glucose, 1,5 partie d'acétate de sodium et 10 parties d'eau. Le produit se dépose en fines aiguilles jaunes, fusibles à 206-208° en moussant beaucoup. Il ne se dissout facilement que dans l'acide acétique chaud et dans l'acétate d'ammonium.

Le phénylsénévol, ajouté à une solution acétique d'acide hydrazinebenzoïque au bain-marie, fournit, lorsqu'on étend d'eau, un précipité cristallin qui se dépose de l'alcool en belles aiguilles $C^{14}H^{13}Az^3O^2$. C'est l'acide carboné de la *diphénylsulfosémicarbazide*.

ED. W.

Indols de la β -naphtylhydrazine ; A. SCHLIEPER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 236, p. 174 à 184). — La β -naphtylhydrazine a été préparée d'après les indications de M. Fischer (t. 47, p. 226). L'auteur étudie d'abord les dérivés qui résultent de son action sur l'acétone, l'aldéhyde et l'acide pyruvique, puis les indols correspondants.

Acétone β -naphtylhydrazine $C^{10}H^7Az^2H=C(CH^3)^2$. — Elle cristallise dans la ligroïne bouillante en prismes d'un jaune pâle, fusibles à 65°, 5, solubles dans l'éther, l'alcool, la benzine, l'acétone. Elle s'oxyde à l'air en se transformant en une huile foncée, soluble sans altération dans HCl concentré.

Ethylidène- β -naphtylhydrazine $C^{10}H^7Az^2H=CH-CH^3$. — La réaction de l'hydrazine avec l'aldéhyde est très énergique, et le produit se concrète presque entièrement. Cristallisé dans l'alcool chaud, il est en tables triangulaires, fusibles à 128-129°, peu solubles dans l'éther et dans la ligroïne. L'acide chlorhydrique le dédouble. Elle est moins altérable à l'air que le dérivé acétonique.

Acide β -naphtylhydrazinepyruvique $C^{10}H^7Az^2H=C \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CO^2H \end{smallmatrix}$. — La combinaison se produit en solution alcoolique et se dépose par le refroidissement en aiguilles jaunes, qui fondent à 166°, en dégageant CO^2 . Elle est très peu soluble dans l'éther, la ligroïne et l'eau bouillante. Les acides concentrés bouillants la décomposent. Son

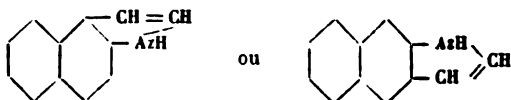
éther (obtenu par l'alcool et l'acide sulfurique) cristallise dans l'alcool faible en fines aiguilles, fusibles à 131°.

β -Naphthindol $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{CH} (1)$. — Il se forme en petite quantité quand on chauffe l'éthylidène-naphtylhydrazine avec le chlorure de zinc. Mais il vaut mieux employer le dérivé pyruvique. Dans ce dernier cas, il se produit d'abord l'acide β -naphtindol-carbonique; mais celui-ci se décompose en grande partie à la température de l'expérience, en perdant CO^2 . On chauffe 5 parties d'éther β -naphtylhydrazine-pyruvique avec son poids de $ZnCl^2$ à 195°. La masse est additionnée de HCl et épuisée par l'éther; la solution étherée, agitée avec de la soude, est évaporée, puis l'huile restante est distillée dans le vide. Le β -naphtindol distille; on le purifie en le dissolvant dans la benzine, le précipitant par l'acide picrique (fines aiguilles rouge foncé), puis décomposant le picrate par l'ammoniaque. Le β -naphtindol distille au delà de 360°; dans le vide (18^{mm}), il passe à 222°. Il est soluble dans l'alcool, la benzine, l'éther, peu soluble dans la ligroïne et dans l'eau; ses solutions sont fluorescentes. En présence de HCl il colore le bois de pin en rouge violet. Chauffé avec HCl concentré, il se transforme en une masse cristalline. Les agents oxydants le transforment en produits solides complexes.

Acide β -naphtylcarbonique $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} C.CO^2H$. — Son éther accompagne l'indol dans la préparation ci-dessus. Pour l'isoler on saponifie le produit par la potasse alcoolique, on évapore à sec, on reprend par l'eau qui dissout le sel de potassium et laisse l'indol. L'acide libre est insoluble dans l'eau, soluble surtout à chaud dans l'acide acétique, d'où il cristallise en lamelles incolores. Il fond à 226° en perdant CO^2 .

Méthyl- β -naphtindol Pr. 2. $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} C.CH^3$. — C'est le produit de l'action de $ZnCl^2$ à 175° sur le dérivé acétonique. C'est une huile épaisse, distillant à 314-320° sous une pression de 223 millimètres, se colorant en brun à l'air. Son odeur, comme celle du naphthindol, est faible et ne rappelle pas celle des excréments.

(1) La constitution du β -naphtindol se représente par l'un des deux schémas suivants :



Son picrate cristallise dans la benzine en fines aiguilles rouge brun.

Ce méthylnaphtindol colore le bois de pin comme le naphtindol.

La poudre de zinc le réduit en solution alcoolique, additionnée de HCl, et produit l'*hydrométhyl-β-naphtindol* $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} AzH \\ CH^2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH^3$, huile inodore, d'un jaune d'or, distillant à 190-200° sous la pression de 20 millimètres. Ses sels minéraux sont très solubles dans l'eau. Elle réduit énergiquement le nitrate d'argent. ED. W.

Sur quelques combinaisons de la phénylhydrazine ; C. BULOW (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 236, p. 194). — Les phénylhydrazides suivantes ont été préparées en chauffant à 120-140° les acides correspondants avec la quantité de phénylhydrazine correspondant aux sels neutres, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau. Tous ces composés donnent une coloration rouge ou violette lorsqu'on ajoute un agent oxydant (Fe^3Cl^6 , CrO^3 , etc.) à leur solution dans l'acide sulfurique concentré.

Diphénylhydrazide malique $\begin{matrix} CH \cdot OH \cdot CO \cdot Az^2H^2C^6H^5 \\ | \\ CH^2 \text{---} CO \cdot Az^2H^2C^6H^5 \end{matrix}$. — Cristallise dans l'alcool faible en lamelles argentines, peu solubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable. Fusible à 213°.

Diphénylhydrazide tartrique $\begin{matrix} CH(OH) \cdot CO \cdot Az^2H^2C^6H^5 \\ | \\ CH(OH) \cdot CO \cdot Az^2H^2C^6H^5 \end{matrix}$. — Lamelles brillantes, fusibles à 226°.

Diphénylhydrazide mucique $C^4H^4(OH)^4(CO Az^2H^2C^6H^5)^2$. — Ne se dissout guère que dans la phénylhydrazine bouillante, d'où elle se dépose en lamelles blanches. Fusible à 238-240°.

Phénylhydrazide phénylacétique $C^6H^5CH^2 \cdot CO \cdot Az^2H^2C^6H^5$. — Aiguilles aplaties, fusibles à 168-169°, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable.

Phénylhydrazide éthyloxalique $\begin{matrix} CO \cdot Az^2H^2C^6H^5 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$. — Grandes lamelles fusibles à 119°, obtenues en chauffant une solution alcoolique d'éther oxalique avec la phénylhydrazine.

Benzile-phénylhydrazine $C^6H^5 \cdot C(Az^2HC^6H^5)COC^6H^5$. — On l'obtient en chauffant 1 molécule d'hydrazine avec 1 molécule de benzile (avec 2 molécules on obtient la benzildiphénylhydrazine de M. Pickel), et faisant cristalliser le produit goudronneux dans l'alcool. Grandes aiguilles fusibles à 128-129°. ED. W.

Sur le carvéol, le bornéol et le menthol; R. LEUCKART (*D. ch. G.*, t. 30, p. 114). — En réduisant le carvol par le sodium et l'alun, on obtient l'alcool correspondant le *carvéol*. Ce corps est doué d'une tout autre odeur que le carvol et bout sans décomposition à 218–220°. Il se combine au cyanate de phényle et fournit une *phényluréthane* qui cristallise dans l'alcool en belles aiguilles, fusibles à 84°, ayant pour formule $\text{CO}(\text{AzHC}^6\text{H}^5)(\text{OC}^{10}\text{H}^{15})$. Dans les mêmes circonstances, le bornéol fournit une *bornylphényluréthane* $\text{CO}(\text{AzH.C}^6\text{H}^5)(\text{OC}^{10}\text{H}^{16})$, fusible à 133°.

Le menthol se combine également au cyanate de phényle pour donner la *menthylphényluréthane* $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH.C}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^{10}\text{H}^{17} \end{smallmatrix}$ qui cristallise en magnifiques aiguilles, fusibles à 111°.

En revanche, le carvol et le camphre ne réagissent pas sur le cyanate de phényle; ce dernier fixe simplement de l'eau pour se transformer partiellement en *diphénylurée*, fusible à 236°.

Le carvéol, le bornéol et le menthol renferment donc des groupes OH.

G. DE B.

Sur la bornylamine; R. LEUCKART et E. BACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 104). — On chauffe pendant quelques heures, à 220–240°, 1 partie de camphre avec 1,5 à 2 parties de formiate d'ammonium. A l'ouverture des tubes, qu'il est bon de ne pas charger de plus de 4 grammes de camphre à la fois, il se dégage de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone; on traite par l'eau; il se dissout une certaine quantité de carbonate d'ammonium, et on obtient une masse visqueuse, qui ne tarde pas à se solidifier. On soumet le produit obtenu à la distillation fractionnée; il bout à 290–300° et cristallise dans l'eau bouillante en belles lamelles brillantes, fusibles à 60–61°, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps a pour formule $\text{C}^{11}\text{H}^{19}\text{AzO}$; soumis à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, il se dissout peu à peu. Par addition d'un alcali, il se sépare une base, qu'on reprend par l'éther et qu'on soumet à la distillation. La base obtenue fond à 158–160° et bout à 199–200°. Son odeur rappelle à la fois le camphre et la pipéridine; elle se sublime à la température ordinaire. La formule de ce corps est $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{Az}$; ses propriétés basiques sont des plus énergiques; il absorbe l'acide carbonique de l'atmosphère. Ses sels sont très solubles dans l'eau. La base libre est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les dissolvants analogues. Ses solutions dévient vers la gauche le plan de la lumière pola-

risée ($\alpha_D = -18^\circ 35' 41''$). Le chlorhydrate de bornylamine $C^{10}H^{19}Az.HCl$ s'obtient en faisant passer un courant de HCl à travers une dissolution étherée de la base. Il se sépare en fines aiguilles blanches, fusibles à 280° en se décomposant. Sa dissolution aqueuse, soumise à une ébullition prolongée, paraît se décomposer en camphène et en chlorure d'ammonium. Le chloroplatinate cristallise dans l'eau bouillante en belles lamelles d'un jaune d'or. Le chloromercurate $(C^{10}H^{17}AzH^3.HCl)^2HgCl^2$ s'obtient en précipitant le chlorhydrate par le chlorure mercurique et en purifiant le produit obtenu par cristallisation dans l'eau bouillante. On a encore obtenu un sulfate acide $C^{10}H^{19}Az.H^2SO^4$ en mélangeant des quantités calculées de base et d'acide et en évaporant dans le vide. Il se dépose des lamelles rhombiques très solubles.

Formylbornylamine $C^{10}H^{17}AzH.CHO$. — On traite la base par l'acide formique déshydraté; par cristallisation dans l'eau bouillante, on obtient des lamelles incolores, brillantes, fusibles à 61° , identiques au produit brut obtenu par l'action du formiate d'ammonium sur le camphre.

Acétylborylamine $C^{10}H^{17}AzH.C^2H^3O$. — On mélange une dissolution étherée de 2 molécules de bornylamine avec 1 molécule de chlorure d'acétyle; il se sépare le chlorhydrate de bornylamine, insoluble dans l'éther, et par évaporation, on obtient le dérivé acétylique, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. Il se forme ainsi des lamelles incolores, fusibles à 141° .

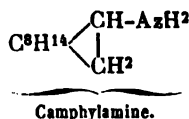
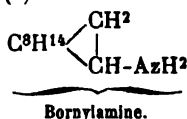
Benzoylborylamine. — Se prépare d'une manière analogue. Elle cristallise en belles lamelles, fusibles à 131° .

Bornyl-urée $CO(AzH^3)(AzH.C^{10}H^{17})$. — On fait bouillir le chlorhydrate de l'amine avec de l'isocyanate de potassium. Par le refroidissement de la liqueur, il se sépare des aiguilles incolores, fusibles à 164° , solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. La bornylamine en solution étherée se combine aisément aux éthers isocyaniques. L'isocyanate de méthyle fournit ainsi de la bornylméthylurée $CO(AzH.CH^3)(AzH.C^{10}H^{17})$ fusible à 200° et cristallisant en lamelles, solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillants.

Bornylphényl-urée $CO.(AzH.C^6H^5)(AzH.C^{10}H^{17})$. — On mélange des dissolutions étherées de bornylamine et de cyanate de phényle; l'urée se sépare immédiatement sous la forme de lamelles argentines, fusibles à 248° en se décomposant.

Bornylphénylthio-urée $CS(AzH.C^6H^5)(AzH.C^{10}H^{17})$. — On mélange des quantités équivalentes de phénylsénévol et de bornylamine en solution étherée. On obtient des aiguilles fusibles à 170° , presque insolubles dans la ligroïne.

Constitution de la bornylamine. — En admettant pour le camphre la formule de structure $C^8H^{14} \begin{array}{c} \diagup CH^2 \\ | \\ CO \end{array}$, l'auteur attribue à la bornylamine et à son isomère, la *camphylamine*, les formules de structure suivantes (1)



La formation de bornylamine en traitant la camphoroxime par le sodium et l'alcool vient à l'appui de cette formule. G. DE B.

Procédé facile pour obtenir des combinaisons fluorées organiques; O. WALLACH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 225, p. 255 à 271). — Les combinaisons diazo-amidées décrites dans le mémoire précédent sont décomposées par l'acide fluorhydrique, en donnant des dérivés fluorés. Ainsi, on obtient la fluobenzine en décomposant la phényldiazopipéridide par l'acide fluorhydrique :



La fluobenzine étant facilement entraînée en vapeur par le dégagement gazeux, il faut diriger les vapeurs à travers un serpentín entouré d'un mélange réfrigérant; le récipient dans lequel pénètre l'extrémité du serpentín est en communication par un tube deux fois coudé avec une éprouvette contenant un peu de mercure pour augmenter la pression. Il ne faut opérer à la fois que sur 10 grammes de composé diazoïque qu'on arrose de 20 à 30 centimètres cubes d'acide fluorhydrique concentré.

La fluobenzine bout à 84-85°, comme l'a déjà indiqué M. Paternó; densité à 20° = 1,024. Sa préparation à l'aide d'une dissolution d'un sel de diazobenzol ne donne pas de bons résultats.

P.-fluotoluène $CH^3.C^6H^4F^1$. — Il a été obtenu à l'aide de la p.-crésyle-diazopipéridide cristallisée (par portions de 20 à 25 grammes) dans un appareil à reflux, ajoutant de l'eau, puis lavant le produit avec de la soude. Densité à 25° = 0,992. Il bout à 116-117° (114° d'après M. Paternó); son odeur est celle du benzonitrile. Oxydé, il fournit l'acide fluobenzoïque, fusible à 181-182° (180-181°, Paternó).

(1) Ces deux formules, en apparence identiques, ne le sont pas, les deux groupes CH^2 et CO , du camphre, n'ayant pas des situations identiques par rapport au groupe isopropyle contenu dans C^8H^{14} .

P.-fluonitrobenzine $C^6H^4(AzO^2)Fl.$ — On l'obtient à l'aide de la *nitrophényle-diazopipéridide*, qui cristallise en longues aiguilles jaunes. C'est une huile dense (1,326), douée d'une odeur d'amande amère, bouillant à 204-206° et se concrétant à 0° en une masse fusible à 23-24°. On l'obtient aussi par la nitration de la fluobenzine.

M.-fluoraniline. — Liquide plus dense que l'eau, obtenu en traitant par l'acide fluorhydrique l'*acétamidobenzine-diazopipéridide*.



On obtient ce dérivé diazoïque en partant de l'acéto-m.-phénylène-diamine. Ce sont des prismes groupés en mamelons, fusibles à 100-101°.

La *p.-fluoraniline* a été préparée en réduisant la *p.-nitrofluoraniline* en solution alcoolique par le chlorure stannéux. C'est une huile un peu soluble dans l'eau, ayant l'odeur de l'aniline, bouillant à 185-189°; sa densité est égale à 1,153 à 25°. Le chlorhydrate, le sulfate, l'azotate cristallisent facilement.

Le *chloroplatinate* $(AzH^2. C^6H^4Fl.)^2PtCl^6$ est très peu soluble dans l'eau et cristallise en prismes.

L'*acétofluoranilide* est également cristallisable.

La substitution du fluor à l'hydrogène n'élève que fort peu le point d'ébullition; elle élève la densité d'une manière plus prononcée.

Les réactions ci-dessus permettront d'obtenir d'autres dérivés fluorés; par exemple, l'*acide fluophénylsulfonique*, en partant de la pipéridide du dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique (son sel de sodium cristallise en lamelles nacrées).

Celle qui résulte de l'union de la pipéridine avec le dérivé diazoïque de la benzidine

$$\begin{array}{l} C^6H^4Az = Az-AzC^5H^{10} \\ | \\ C^6H^4Az = Az-AzC^5H^{10} \end{array}$$

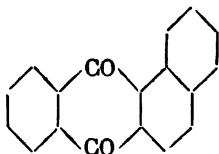
fournit très facilement le *fluodiphényle*.

ED. W.

Sur les spectres des oxyanthraquinones méthylées; C. LIEBERMANN et St. de KOSTANECKI (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2327). — Dans un mémoire très étendu, les auteurs décrivent les spectres d'absorption des diverses oxyanthraquinones méthylées. Ce mémoire n'étant pas susceptible d'être résumé, nous renvoyons le lecteur à l'original.

G. DE B.

Sur la naphto-anthraquinone et le naphto-anthracène ; K. ELBS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2209). — *Naphto-anthraquinone*



On obtient ce corps en soumettant l'acide naphtoylorthobenzoïque $C^8H^4 \begin{smallmatrix} CO^2H \\ CO.C^{10}H^7 \end{smallmatrix}$ à l'action de l'acide sulfurique concentré ; le rendement en quinone pure atteint 60-70 0/0 du rendement théorique. Le produit se dissout difficilement dans l'alcool et dans l'éther, plus facilement dans l'acétone, l'acide et l'éther acétiques, très facilement dans le chloroforme, la benzine et ses homologues. Il se sublime facilement en aiguilles d'un jaune foncé. Sa solution alcoolique, additionnée d'amalgame de sodium, donne d'abord une zone d'un violet noirâtre, d'où se dégagent des stries rouges ; à chaud, le liquide devient rouge et se décolore par l'agitation. Dans les mêmes circonstances, l'anthraquinone donne une liqueur d'un vert mousse. La naphthanthraquinone fond à 168°.

Naphthanthracène. — On fait bouillir jusqu'à décoloration le corps précédent avec de l'ammoniaque et du zinc en poudre ; on décante, on épuise par l'alcool, on ajoute de l'acide acétique et on fait bouillir pendant une demi-heure. Par le refroidissement, l'hydrocarbure cristallise en lamelles volumineuses. Ce corps forme des lamelles incolores, d'une fluorescence d'un vert jaunâtre des plus intenses. Il fond à 141°. Il se combine à l'acide picrique pour donner une substance qui cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 133°, et qui renferme 2 molécules d'acide picrique pour 1 molécule d'hydrocarbure.

G. DE B.

Sur les naphtol-azo-benzines isomères ; A. DENARO (*Gaz. chim. ital.*, t. 15, p. 405). — *Dérivés du β-naphtol.* — Dans une dissolution de 30 grammes d'azotate d'aniline et 30 grammes de β-naphtol, on ajoute petit à petit une dissolution de 45 grammes de nitrite de potassium. On obtient un liquide d'un rouge de sang, qu'on précipite par l'eau ; le précipité est traité à plusieurs reprises par l'eau bouillante, qui enlève le β-naphtol inaltéré. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient une substance A et par précipitation de la liqueur-mère par l'eau, un produit d'un rouge vif a. Ces deux corps présentent la même composition : le produit

A cristallise dans l'alcool absolu en prismes d'un rouge cerise, fusibles à 132°. Son dérivé acétylique cristallise dans l'alcool étendu et fond à 95°.

Le produit *a* fond vers 120°. Ces deux isomères ont pour formule $C^{10}H^{12}Az^2O$. Le produit A, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, se scinde en aniline et en amido- β -naphtol. Ce dernier, oxydé par le bichromate de potassium, ne fournit pas de produit volatil; le résidu, traité par l'éther, donne un produit fusible à 140°, qui paraît être identique à la substance obtenue par Jacobsen par l'oxydation du β -amido- β -naphtol.

Dérivés de l' α -naphtol. — Typke (*Bull.*, t. 30, p. 1580) a obtenu deux phényl-azo- α -naphtols fusibles à 166 et 175°; l'auteur, en opérant avec l' α -naphtol comme pour le β -naphtol, a obtenu ces mêmes produits.

Le dérivé azoïque fusible à 166° fournit, par l'action de l'anhydride acétique un dérivé mono-acétylé, fusible à 140°.

En réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique le dérivé azoïque fusible à 166°, on obtient un amido-naphtol, qui fournit par oxydation de l' α -naphtoquinone, fusible à 125°.

G. DE B.

Sur le benzol-azo-naphtol et le toluol-azo-naphtol et sur les isomères de la série de l'hydrazine; Th. ZINCKE et F. RATHGEN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2482). — I. *Benzol-azo-naphtols.* — Zincke et Bindewald ont démontré qu'en faisant agir la phénylhydrazine sur l' α -naphtoquinone, on obtient un corps identique au benzol-azo- α -naphtol; en revanche, la β -naphtoquinone donne, dans les mêmes circonstances, un hydrazide isomère et non identique avec le benzol-azo- β -naphtol.

En effet, le benzol-azo- β -naphtol, réduit par le chlorure stanneux, fournit l' α -amido- β -naphtol, qui, par oxydation, se transforme en β -naphtoquinone; l'hydrazide de la β -naphtoquinone donne au contraire par réduction le β -amido- α -naphtol, qui par oxydation fournit la β -dinaphtoquinone. En faisant agir l'acide nitrique sur le benzol-azo- β -naphtol, il se forme du β -naphtol dinitré; dans les mêmes circonstances, l'hydrazide de la β -naphtoquinone fournit du dinitro- α -naphtol.

Les auteurs discutent ensuite les expériences de Denaro (voir mémoire précédent).

Dans les circonstances indiquées par cet auteur, ils n'ont obtenu avec le β -naphtol que l' α -benzol-azo- β -naphtol au lieu de deux corps isomériques.

II. *Toluol-azo-naphtols et isomères de la série de l'hydrazine.*—

On prépare le *p.-toluène-azo-α-naphtol* $\text{OH}_{(\alpha)} \cdot \text{C}^{10}\text{H}^6 \cdot \text{Az} = \text{Az} - \text{C}^7\text{H}^7$ d'une manière analogue au dérivé de la série benzinique.

La purification s'effectue par dissolution dans la soude caustique, précipitation par un acide et cristallisation dans l'aniline ou dans la nitro-benzine; par la baryte hydratée, on obtient une grande partie du produit à l'état insoluble. La substance pure cristallise en lamelles d'un rouge foncé, fusibles à 208° avec dégagement gazeux. Elle forme avec les acides minéraux des sels qui résistent assez bien à l'action de l'eau, mais qui sont décomposés avec facilité par l'alcool et par l'acide acétique.

L'*éther éthylique*, obtenu en faisant agir l'iode d'éthyle sur le sol sodique, cristallise dans un mélange d'alcool et de benzine en aiguilles rouges, fusibles à 126-127°.

L'*éther méthylique* fond à 103-104°.

Le dérivé acétylé, cristallise dans la benzine en fines aiguilles jaunâtres, fusibles à 101-102°.

O.-toluène-azo-α-naphtol. — Ce corps cristallise en belles aiguilles brillantes, fusibles à 144-146°, solubles dans la benzine, l'alcool et l'acide acétique. L'*éther éthylique* fond à 94°, l'*éther méthylique* à 93°.

On obtient des corps identiques à ces dérivés azoïques par l'action de l'*α-naphtoquinone* sur les hydrazines correspondantes de la série crésylique.

P.-toluène-azo-β-naphtol $\text{OH}_{(\beta)} \cdot \text{C}^{10}\text{H}^6 \cdot \text{Az}^2\text{H} - \text{C}^7\text{H}^7$. — On l'obtient comme l'homologue inférieur correspondant. Il cristallise en aiguilles ou en lamelles douées de reflets métalliques, fusibles à 134-135°, insolubles à froid dans la soude caustique étendue. Il forme avec les acides minéraux des sels très peu stables. Traité par le brome en dissolution acétique, il fournit un *dibromure* $\text{C}^{17}\text{H}^{12}\text{Br}^2\text{Az}^2\text{O}$ qui cristallise en fines aiguilles d'un rouge intense, fusibles vers 190°. L'acide nitrique en dissolution acétique fournit du *dinitro-β-naphtol* fusible à 194°.

O.-toluène-azo-β-naphtol. — Aiguilles ou lamelles rouges à reflets dorés, fusibles à 131°. Le brome le transforme en un monobromure fusible à 167°.

Action de la β-naphtoquinone sur les crésylhydrazines. — Les corps obtenus dans cette réaction diffèrent des précédents par une plus grande solubilité dans la soude caustique; en revanche, ils forment plus difficilement des sels avec les acides. Un excès de

brome en solution acétique les transforme en dibromures; l'acide nitrique ($D = 1.4$) en dinitro- α -naphtol, fusible à 136° .

Le dérivé de la paracrésylhydrazine cristallise en fines aiguilles d'un rouge foncé, fusibles à 145° , dont le *dibromure* fond à 236° .

Le dérivé de l'orthocrésylhydrazine fond à 156° , et le *dibromure* à 254° .

Dans la préparation de ces hydrazides, on remarque toujours un dégagement d'azote. En effet, la réaction est loin d'être nette. Il se forme toujours accessoirement une certaine quantité de *dinaph-tyldihydroquinone*.

G. DE B.

Sur l'acide isophotosantonique; S. CANNIZZARO et G. FABRIS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2260). — L'acide isophotosantonique est un isomère de l'acide photosantonique, qui se forme en même temps que ce dernier par l'action de la lumière sur une dissolution de santonine dans l'acide acétique.

Pour le préparer, on dissout 1 kilogramme de santonine dans 52 litres d'acide acétique ($D = 1,054$), et on expose le liquide au soleil pendant quelques mois. On distille un neuvième de l'acide acétique sous une pression réduite; par le refroidissement, l'acide photosantonique cristallise; on filtre, on lave le précipité à l'acide acétique et à l'eau, et on ajoute une certaine quantité d'eau aux liquides réunis.

Il se sépare encore de l'acide photosantonique; le liquide filtré est saturé par le carbonate de sodium; l'acide isophotosantonique se sépare; on traite par l'éther; une partie de l'acide isophotosantonique se dissout, l'autre reste en suspension dans le liquide alcalin; ce dernier, précipité par un acide, fournit de l'acide photosantonique. On évapore l'éther, on réunit les deux portions d'acide isophotosantonique et on purifie par les lavages à l'éther et des cristallisations dans l'alcool. Les premières portions d'acide photosantonique précipité renferment deux substances neutres, insolubles dans le carbonate de sodium, constituées par les dérivés *mono-* et *diacétylés* de l'acide photosantonique.

L'acide isophotosantonique est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool; sa formule est $C^{15}H^{22}O^5$; chauffé à 100° , il perd de l'eau et fournit une *lactone* $C^{15}H^{20}O^4$. L'acide isophotosantonique est dextrogyre $(\alpha)_D = +124^\circ 17'$. L'acide photosantonique présente une rotation de sens contraire approximativement d'égale valeur.

L'acide isophotosantonique se dissout dans les alcalis et dans les

carbonates alcalins à chaud. Son *sel barytique* $(C^{15}H^{21}O^5)_2Ba + H^2O$ est blanc, amorphe et très soluble dans l'eau. Tandis que l'acide photosantonique est bibasique, son isomère, l'acide isophotosantonique est donc monobasique.

Les autres réactions de l'acide isophotosantonique démontrent qu'il possède une tout autre constitution que celle de l'acide photosantonique.

Il ne fournit pas d'éther et se rapproche en cela de l'acide santonique dont la santonine est la lactone.

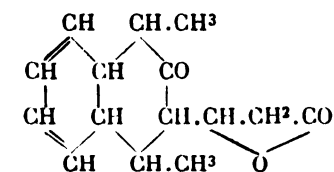
L'acide iodhydrique ne donne aucun dégagement gazeux; il se forme une résine noire qui, distillée avec la vapeur d'eau, fournit une huile colorée.

Si en revanche, on chauffe de l'acide photosantonique avec de l'acide iodhydrique, il se dégage beaucoup d'acide carbonique et on obtient le même acide monobasique que par l'action de la chaleur seule, c'est-à-dire l'acide *pyrophotosantonique*.

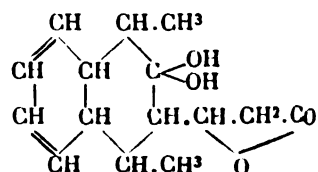
Dérivé mono-acétylé $C^{17}H^{22}O^5$. — Ce corps est beaucoup moins soluble dans l'alcool et dans l'éther que l'acide isophotosantonique. Il cristallise en aiguilles transparentes, fusibles à 183° . Il est dextrogyre $(\alpha)_D = +58.6'$.

Dérivé diacétylé. — Ce corps est très peu soluble et doué de peu de stabilité. Il a une grande tendance à se retransformer en dérivé mono-acétylique. Il fond à $163-166^\circ$; chauffé à 120° avec de l'alcool absolu, il se transforme entièrement en *dérivé mono-acétylé*, fusible à 183° .

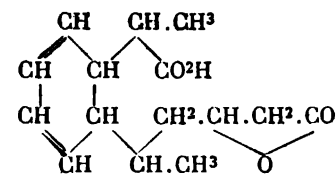
La santonine, qui est la lactone de l'acide santonique, donne, sous l'influence de la lumière, les lactones de deux acides différents: l'un dibasique, c'est l'acide photosantonique; l'autre monobasique, l'acide isophotosantonique. La photosantolactone renferme un groupe carboxyle qui, par éthérification, donne un dérivé éthylique, la photosantonine. L'isophotosantolactone ne renferme pas de groupe $COOH$. Les auteurs proposent, pour les corps décrits plus haut, les formules de structure suivantes:



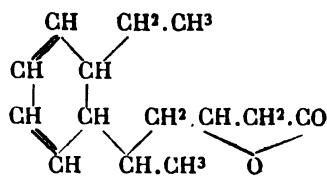
Santonine.



Isophotosantolactone.



Photosantolactone.



Lactone de l'acide pyrophotosantonique.

G. DE B.

Recherches sur les acides picolique et nicotinique; E. SEYFFERTH [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 34, p. 241-264].

— *Acide picolique*. — L'acide picolique $C^5H^4Az-CO^2H$ n'est pas altéré par l'acide iodhydrique fumant à la température de 160-170°; mais si l'on chauffe pendant trois jours à 250-270° un mélange d'acide picolique avec vingt fois son poids d'acide iodhydrique fumant, on le convertit en pipéridine $C^5H^{11}Az$ et en α -picoline $C^5H^4Az-CH^3$; il se forme en même temps de l'ammoniaque et peut-être des hydrocarbures.

L'hydrogène naissant, développé au moyen de l'acide acétique et de la poudre de zinc à la température du bain-marie, transforme l'acide picolique en α -picoline. Il ne se forme pas dans cette réaction d'acide hydropicolique.

L'étain et l'acide chlorhydrique sont sans action sur l'acide picolique. Le sodium et l'alcool l'attaquent avec formation d'ammoniaque; mais la majeure partie de l'acide demeure inaltérée dans cette réaction.

On ne parvient pas à obtenir de produits de substitution chlorés en traitant l'acide picolique par le chlore, par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, par le peroxyde de plomb et l'acide chlorhydrique, ou même par le perchlorure d'antimoine à la température de 240°.

Le perchlorure de phosphore convertit l'acide picolique en chlorure, si l'on fait réagir des proportions équivalentes de ces deux corps; emploie-t-on 2 molécules de perchlorure pour 1 molécule d'acide, on obtient de l' α -picoline trichlorée, suivant l'équation



Enfin, avec 3 molécules de perchlorure pour 1 molécule d'acide, on obtient une tétrachloropicoline, et en augmentant la proportion de perchlorure, on arrive à des produits de substitution plus avancée.

Le produit de la réaction de 5 molécules de perchlorure de phosphore sur 1 molécule d'acide picolique à la température de 250-270°, se présente après lavage à l'eau glacée sous la forme d'une huile à odeur de térébenthine; ce liquide distille dans un courant de vapeur d'eau; il est insoluble dans les acides et les alcalis dilués, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Chauffé à l'ébullition avec de l'acide sulfurique à 80 0/0 (20^{cc} d'acide sulfurique pour 10 gr. de chloropicoline brute), ce liquide perd de l'acide chlorhydrique et se convertit en un mélange d'acides chloropicoliques. En traitant par l'eau le produit de cette dernière réaction, on obtient un dépôt cristallin qui abandonne successivement au chloroforme de l'acide monochloropicolique, et à l'acide chlorhydrique bouillant de l'acide monochloroxypticolique.

L'acide monochloropicolique $C^5H^3ClAz.CO^2H$ cristallise en aiguilles ou en prismes incolores, fusibles avec décomposition à 180°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme; sa solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une coloration rougeâtre peu intense. Chauffé à 160° avec de l'acide iodhydrique fumant, il se transforme en acide picolique; si l'on opère en présence du phosphore blanc, on obtient de l' α -picoline.

Le sel de calcium $(C^5H^3ClAz.CO^2)^2Ca + H^2O$ se présente en prismes incolores, solubles dans l'eau bouillante; il se déshydrate à 130°.

Le sel de baryum cristallise dans l'eau bouillante en mamelons.

Le sel d'argent est un précipité floconneux, soluble dans l'ammoniaque; il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles incolores; l'acide nitrique chaud le décompose avec formation de chlorure d'argent.

L'acide monochloroxypticolique $C^5H^3Cl(OH)Az.CO^2H$ se présente en aiguilles soyeuses insolubles dans l'éther et dans le chloroforme, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'acide acétique. Il ne fond pas encore à 315°, mais il noircit à cette température en se sublimant en partie. Sa solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une coloration rougeâtre qui disparaît par l'addition d'acide chlorhydrique.

Acide nicotianique. — En chauffant à 250-270° 1 molécule d'acide nicotianique avec 5 molécules de perchlorure de phosphore, on obtient un liquide huileux, qui, après distillation dans un courant de vapeur d'eau, est transformé en un mélange d'acides

chloronicotianiques par ébullition avec de l'acide sulfurique à 80 0/0.

En traitant par l'eau le produit de cette dernière réaction, on obtient un dépôt cristallin formé d'un mélange de trichloropyridine (soluble dans le chloroforme) et d'acide monochloroxynicotianique (insoluble dans le chloroforme et soluble dans l'eau bouillante); les eaux-mères abandonnent ensuite à l'éther de l'acide dichloronicotianique.

L'acide monochloroxynicotianique $C^3H^2Cl(OH)Az.CO^2H$ cristallise en aiguilles et en prismes clinorhombiques, fusibles à 302° (non corr.) insolubles dans l'éther et dans le chloroforme, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Sa solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge sale.

Le sel de baryum cristallise en prismes incolores, solubles dans l'eau bouillante, ayant l'aspect de l'aragonite.

L'acide iodhydrique fumant décompose l'acide monochloroxynicotianique à $160-170^\circ$, avec formation d'ammoniaque.

La trichloropyridine $C^3H^2Cl^3Az$ se présente en aiguilles fusibles à $64-65^\circ$; presque insoluble dans l'eau, elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'éther de pétrole; elle est facilement sublimable.

L'acide dichloronicotianique $C^3H^2Cl^2Az.CO^2H$ forme de fines aiguilles blanches, fusibles à 138° . La plupart de ses sels sont très solubles et incristallisables.

L'éther éthylique $C^3H^2Cl^2Az.CO^2C^2H^5$ se présente en aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'éther de pétrole, la benzine. Il fond à 50° .

AD. F.

Recherches sur les acides pyridine-carbonés ;

W. ROSER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 334, p. 116-127). — L'acide pyridine-tricarbonique, préparé au moyen de l'acide cinchoninique, d'après les indications de Skraup, donne, lorsqu'on le chauffe au bain-marie en tube scellé, avec de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique : 1° des aiguilles fusibles avec décomposition à $174-175^\circ$, qui ne renferment pas d'iode; ce corps est trop peu abondant pour qu'on ait pu établir sa formule; 2° un produit d'addition, qui, traité par le chlorure d'argent, se transforme en *acide apophyllénique*.

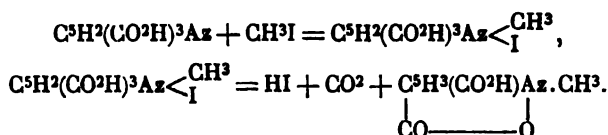
L'acide cinchoméronique, traité au bain-marie par l'iodure de méthyle et l'alcool méthylique, fournit un produit d'addition, qui

se transforme par le chlorure d'argent en acide apophyllénique. Ce dernier cristallise dans l'eau en octaèdres rhombiques, fusibles avec décomposition à 219°, et ayant pour formule $C^6H^7AzO^4 + H^2O$. Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, fusibles à 240-241° et renfermant $C^6H^7AzO^4$.

Le sel de baryum $C^6H^6AzO^4Ba$ est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le chloroplatinate $[C^5H^3(CO^2H)^3Az \cdot CH^3 \cdot Cl]^2PtCl^4 + H^2O$ forme des cristaux clinorhombiques, insolubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau, fusibles avec décomposition à 235°.

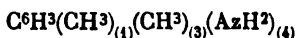
La formation de l'acide apophyllénique au moyen d'un acide pyridine-tricarboné s'explique par les deux équations :



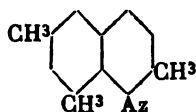
Lorsqu'on traite une solution méthylique d'acide pyridine-tricarbonique par un courant de gaz chlorhydrique, on voit se déposer une poudre cristalline, qui, après lavage à l'éther, répond à la formule $C^5H^2(CO^2H)^3Az \cdot HCl$; ce sel se dissocie par l'eau.

AD. F.

Sur l'ortho-para-diméthylquinaldine; G. PANAJOTOFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 32). — *Préparation de l'o.-p.-diméthylquinaldine.* — On chauffe pendant deux heures, au réfrigérant à reflux, 50 grammes de m.-xylidine



avec 125 grammes d'acide chlorhydrique concentré et 75 grammes de paraldéhyde. Le produit de la réaction est additionné de 2 litres d'eau, séparé des résines par filtration, et le liquide filtré, sursaturé par la soude caustique est distillé au moyen d'un courant de vapeur d'eau. Le liquide qui distille ne tarde pas à se prendre en cristaux; on le purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. L'o.-p.-diméthylquinaldine forme des lamelles blanches, fusibles à 46°, et bouillant à 260° sous la pression de 719 millimètres. Sa formule de structure est la suivante :



Cette base est douée d'une odeur de quinaldine; elle se volatilise

avec la vapeur d'eau; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la ligroïne. Ses sels sont bien cristallisés.

Sulfate $C^{12}H^{13}Az.H^2SO^4 + H^2O$. — Fines aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Chlorhydrate $C^{12}H^{13}Az.HCl$. — Aiguilles incolores.

Nitrate $C^{12}H^{13}Az.HAzO^3$. — Prismes tricliniques, solubles dans l'eau pure, peu solubles dans l'eau renfermant de l'acide nitrique.

Chloroplatinate $(C^{12}H^{13}Az.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$. — Aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique étendu.

Picrate $C^{12}H^{13}Az.C^6H^3(AzO^3)^3OH$. — Cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles jaunes, fusibles à 185° .

Chromate $(C^{12}H^{13}Az)^2Cr^2O^7H^2$. — Aiguilles orangées.

Iodométhylate. — On chauffe la base à 150° avec de l'iodure de méthyle. Ce corps cristallise en petites aiguilles jaunes, renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation, qui brunissent à l'air.

Réduction de l'o.-p.-diméthylquinaldine. — La diméthylquinaldine est chauffée, pendant quinze heures, avec un grand excès d'étain et d'acide chlorhydrique; on étend d'eau, on précipite l'étain par H^2S ; on filtre, on évapore, et on met la base en liberté par la soude caustique. On obtient une huile, qui correspond à la formule $C^{12}H^{17}Az$.

Le chlorhydrate est peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

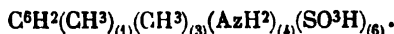
Le *chloroplatinate* peut être préparé à une température peu élevée en mélangeant des dissolutions de chlorure de platine et de chlorhydrate de la base. Il se précipite des lamelles orangées, anhydres, qui ont pour formule $[C^{12}H^{17}Az.HCl]^2PtCl^4$.

Action de l'acide nitrique sur l'o.-p.-diméthylquinaldine. — A un mélange refroidi de 50 grammes d'acide nitrique fumant et de 30 grammes d'acide sulfurique concentré, on ajoute 5 grammes de base. Au bout d'un quart d'heure, on verse dans l'eau et on ajoute du carbonate de sodium; on filtre, on lave à l'eau froide et on fait cristalliser dans l'eau. On obtient ainsi de longues aiguilles blanches, fusibles à 92° , solubles dans l'éther et dans le chloroforme, constituées par un *dérivé mononitré*. Ce corps donne, avec le chlorure de platine, un sel double qui renferme 3 molécules d'eau de cristallisation. Par réduction avec le chlorure stanneux, on obtient le *dérivé amidé*, qui cristallise dans l'alcool en lamelles jaunâtres, ayant pour formule $C^{12}H^{13}Az(AzH^3)$.

Acide diméthylquinaldine-sulfonique $C^{12}H^{12}Az.SO^3H$. — On chauffe pendant une heure, à $120-130^\circ$, 5 grammes de base avec 30 grammes d'acide pyrosulfurique; l'acide obtenu est peu soluble dans l'eau froide; il cristallise dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant en fines aiguilles jaunes, infusibles à 260° . Le *sel bary-*

tuque $(C^{12}H^{12}AzSO^3)^2Ba + 3H^2O$ cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles soyeuses.

Action de la paraldehyde sur l'acide m.-xylidine-sulfonique. — Jacobsen et Ledderboge ont décrit (t. 40, p. 139) un acide xylidine-sulfonique, auquel ils ont attribué la formule



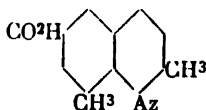
L'auteur a fait agir la paraldehyde sur cet acide; toutefois ce corps n'est pas entré en réaction, ce qui prouve que la formule de cet acide amidosulfoné est $C^6H^2(CH^3)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(AzH^3)_{(4)}(SO^3H)_{(5)}$.

L'acide de Jacobsen et Ledderboge ne fait donc point exception à la règle, d'après laquelle le reste SO^3H n'entre jamais en méta par rapport à AzH^2 dans les amines aromatiques.

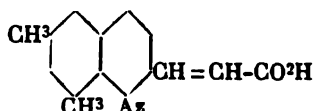
Oxydation de l'o.-p.-diméthylquinaldine par l'acide chromique. — On dissout 10 grammes de la base dans un mélange de 30 grammes d'acide sulfurique concentré et de 150 grammes d'eau; on ajoute 12 grammes d'acide chromique, et on chauffe au bain-marie pendant quinze heures, jusqu'à réduction de la totalité de l'acide chromique. On étend ensuite avec 2 litres d'eau, et on précipite à froid l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. On filtre et on évapore jusqu'à pellicule; par le refroidissement, l'acide se sépare sous la forme de flocons; on filtre et on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi un acide monocarboné, ayant pour formule $C^{12}H^{14}Az.CO^2H$, qui cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles blanches. Il est infusible, mais peut être sublimé en partie en longues aiguilles brillantes.

Le sel d'argent $C^{12}H^{14}AzCO^2Ag + H^2O$ est un précipité blanc, amorphe, qui devient cristallin par un repos prolongé. Le sel de baryum $(C^{12}H^{14}AzCO^2)^2Ba$ cristallise en aiguilles blanches, solubles dans l'eau. Le chloroplatinate cristallise en belles aiguilles orangées, renfermant 4 molécules d'eau de cristallisation. Le picrate $C^{12}H^{14}AzCO^2HC^6H^2(AzO^2)^3OH + H^2O$ se prépare en ajoutant une dissolution d'acide picrique à une solution chlorhydrique de l'acide. Ce sel est peu soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, soluble dans l'alcool. Il fond à 221° .

Pour déterminer la constitution de l'acide, on l'a soumis à la distillation avec de la chaux vive; on a obtenu ainsi de l'o.-méthylquinaldine. L'acide a donc pour formule de structure



Action du chloral sur l'o.-p.-diméthylquinaldine. — On chauffe au bain-marie, pendant huit heures, un mélange équimoléculaire de chloral et de diméthylquinaldine. On reprend par l'éther, on évapore le dissolvant et on purifie le résidu par cristallisation dans la ligroïne. On obtient des aiguilles jaunâtres, fusibles à 108°, qui ont pour formule $C^{14}H^{12}AzCl^3 \cdot H^2O$. On chauffant 10 grammes de produit chloré pendant quinze heures au réfrigérant à reflux, avec une dissolution de 15 grammes de K^2CO^3 en dissolution dans 150 centimètres cubes d'eau, on obtient un sel, qui précipite par addition d'acide chlorhydrique ; l'acide obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool étendu et bouillant. Cette substance est constituée par l'acide diméthylquinoléine- α -acrylique



Il cristallise en petites aiguilles jaunâtres, se décomposant à 180°. Le produit de décomposition fond à 210°. G. DE B.

Sur l'acide quinoléine-disulfonique et ses dérivés; W. LA COSTE et F. VALEUR (*D. ch. G.*, t. 30, p. 95). — *Préparation de l'acide quinoléine-monosulfonique.* — On chauffe, pendant 1 heure à 170°, 1 partie de quinoléine avec 3,5 parties d'acide sulfurique fumant ; après refroidissement, on verse dans l'eau, on laisse reposer pendant 12 heures, on filtre et on lave à l'eau ; l'acide formé est un mélange de l'ortho- et du métadérivé, que l'on sépare en passant par les sels de mercure : le sel de la métasérie est insoluble dans l'eau froide, tandis que le dérivé ortho s'y dissout très facilement. Par l'hydrogène sulfuré, on peut obtenir les acides à l'état libre. L'acide quinoléine-orthosulfonique forme des prismes monocliniques, anhydres, très peu solubles dans l'eau.

Le sel de calcium $(C^9H^6Az-SO^3)^2Ca + 9H^2O$ forme des cristaux réfringents, appartenant au système monoclinique.

L'acide métasulfonique cristallise en tables nacréées, solubles dans l'eau. *Le sel de calcium* renferme $5H^2O$ et cristallise dans l'eau ou dans l'alcool étendu en fines aiguilles blanches.

Acides quinoléine-disulfoniques. — L'acide orthosulfoné, traité par la méthode de La Coste (*Bull.*, t. 40, p. 462), fournit un mélange de deux acides disulfonés ; l'acide méta- ne fournit qu'un seul dérivé disulfoné identique à l'un des précédents. On sépare les deux isomères par les sels de baryum, dont la solubilité est des

plus différentes. Le sel de baryum de l'acide quinoléine- α . disulfonique $C^9H^5Az \begin{smallmatrix} SO^3 \\ < \\ SO^3 \end{smallmatrix} Ba + 3H^2O$ se dissout à 15° dans 24,5 parties d'eau. Le sel de potassium correspondant renferme 3,5H²O ; il cristallise en fines lamelles soyeuses, solubles dans l'eau froide.

α -dicyanoquinoléine $C^9H^5Az(CAz)^2$. — On soumet à la distillation sèche un mélange de sel potassique de l'acide disulfoné et de cyanure de potassium. Le produit de la distillation est repris par une petite quantité d'alcool ; le dicyanure cristallise en courtes aiguilles grises, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme, solubles dans les acides et les alcalis, fusibles à 220-222°.

Acide α -quinoléine-dicarbonique $C^9H^5Az(CO^2H)^2 + H^2O$. — On saponifie le dicyanure par ébullition avec de la soude caustique, jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque. On neutralise par l'acide chlorhydrique et on évapore. L'acide dicarboné cristallise par le refroidissement ; on lave à l'eau froide pour éliminer le chlorure de sodium, on redissout dans l'eau bouillante avec du noir animal ; par le refroidissement on obtient des aiguilles blanches, peu solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, fusibles à 268-270°.

Acide α -oxyquinoléine-sulfonique $C^9H^5Az \begin{smallmatrix} OH \\ SO^3H \end{smallmatrix} + H^2O$. — On traite 30 grammes d' α -quinoléine-disulfonate de potassium par 75 grammes de potasse caustique, additionnée d'eau. On élève progressivement la température jusque vers 150°, et on laisse refroidir ; on traite par l'acide sulfurique étendu (voy. *Bull.*, t. 46, p. 462). Cet acide forme des sels renfermant 1 ou 2 atomes de métal.

Sel potassique acide $C^9H^5Az(OH)(SO^3K) + H^2O$. — On l'obtient en neutralisant par le carbonate de potassium une solution aqueuse de l'acide α . oxyquinoléine-sulfonique ; le sel se sépare en croûtes cristallines rosées, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Sel barytique acide $(C^9H^5Az \begin{smallmatrix} SO^3 \\ OH \end{smallmatrix})^2 Ba + 3H^2O$. — Aiguilles roses, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, qu'on obtient par l'action de l'acide sur le carbonate de baryum.

Sel calcique acide $(C^9H^5Az \begin{smallmatrix} SO^3 \\ OH \end{smallmatrix})^2 Ca + 6H^2O$. — Aiguilles grises, plus solubles dans l'eau que le sel de baryum.

Sel cuivrique acide $(C^9H^5Az \begin{smallmatrix} SO^3 \\ OH \end{smallmatrix})^2 Cu + 4H^2O$. — On ajoute une solution étendue d'un sel de cuivre à une solution étendue du sel de potassium de l'acide oxysulfoné ; il se sépare en premier

lieu un corps cristallin, jaunâtre, puis de courtes aiguilles vertes, que l'on sépare mécaniquement.

Tous les sels décrits jusqu'ici sont neutres au papier de tournesol; les corps suivants présentent une réaction faiblement alcaline.

Oxyquinoléine-sulfonate de calcium $C^9H^5Az(O)(SO^3)Ca + 1,5H^2O$. — On dissout l'acide dans l'eau de chaux bouillante; par le refroidissement, il se sépare des aiguilles efflorescentes, solubles dans l'eau.

Oxyquinoléine-sulfonate de baryum $C^9H^5Az(O)(SO^3)Ba + 3H^2O$. — Aiguilles jaunâtres, efflorescentes, peu solubles dans l'eau.

Oxydation de l'acide α -oxyquinoléine-sulfonique. — Le permanganate de potassium, l'acide chromique brûlent complètement l'acide α -oxyquinoléine-sulfonique; on a obtenu une fois exceptionnellement, par oxydation par le permanganate en liqueur alcaline, une petite quantité d'un corps, qui cristallise en courtes aiguilles blanches, et qui est probablement identique à l'acide quinoléique ($C^9H^5Az_1.CO^2H_2.CO^2H_3$) obtenu par Hoogewerff et van Dorp, par oxydation de la quinoléine du goudron de houille.

G. DE B.

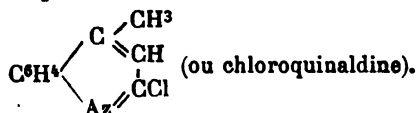
Recherches synthétiques à l'aide de l'éther acéto-acétique, L. KNORR (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 336, p. 69 à 115). — Les résultats consignés dans ce mémoire ont été publiés en grande partie (t. 42, p. 654; t. 44, p. 559; Knorr et Antrick, *D. ch. G.*, t. 17, p. 2870). L'auteur a modifié depuis une partie des interprétations auxquelles ils ont donné lieu, ainsi que la nomenclature des composés décrits. Ainsi l'acide phényle- β -amidocrotonique $CH^3.C.AzHC^6H^5 = CH.CO^2H$ devient l'acéto-acétanilide $CH^3.CO.CH^2.COAzHC^6H^5$ (la liaison du groupe CH^3 à deux groupes CO lui donne un caractère acide). Le brome le convertit en bromacéto-acétanilide $CH^3.CO.CHBr.COAzHC^6H^5$ fusible à 138° et l'acide azoteux en iso-nitrosanilide



cristallisable en prismes fusibles à 99-100°, et donnant par l'action de la poudre de zinc des aiguilles jaunes, fusibles à 212-215° et renfermant $C^{20}H^{20}Az^4O^2$. La réduction en présence de l'éther acéto-acétique ou de son anilide conduit à des dérivés pyrroliques.

Les agents déshydratants transforment l'acéto-acétanilide en oxy-lépidine ou γ -méthylcarbostyrile $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} C(CH^3) \\ Az=COH \end{smallmatrix} > CH$ (précédemment γ -oxyquinaldine ou Py (1) méthylquinoxyle). Ce corps fond à

222°, distille avec la vapeur d'eau et bout à 270° sous une pression de 17^{mm}. Il donne des sels avec les acides et avec les bases. Distillé avec de la poudre de zinc, il fournit la γ -lépidine (donnant l'acide cinchonique par oxydation). Traitée par PCl_5 , l'oxylépidine fournit la *chlorolépidine*

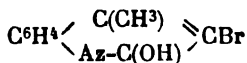


Elle est convertie par l'iodeure de méthyle et le méthylate de sodium en deux isomères $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{AzO}$, la *méthoxylépidine*



La première, qui se forme aussi par l'action de CH_3OK sur la chlorolépidine, est un liquide bouillant à 275-276°. Chauffée à 290° en tubes scellés, elle se convertit dans la seconde base, qui est solide.

La *bromoxylépidine* (ou bromoxyquinaldine)



fond vers 258°. L'*éthoxylépidine* fond à 51° et distille à 250° sous une pression de 342^{mm}.

La *méthyle-lépidone* (*diméthylpseudo-carbostyrile* ou *Az-méthyle-Py* (1) *méthylpseudoquinoxyle*) signalée plus haut se produit aussi par la condensation de la méthylaniline avec l'acéto-acétate d'éthyle. Elle fond à 130°-132°, est sublimable et distille à 290° sous une pression de 250^{mm}; elle est peu soluble dans l'eau et dans l'éther; soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme et les acides. Elle donne par l'action de l'amalgame de sodium un produit de réduction fusible à 258°. Elle donne avec le brome sec un produit d'addition, tandis qu'en présence de l'eau on obtient la *bromométhyle-lépidone* $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{BrAzO}$, cristallisant en aiguilles fusibles à 172°.

ED. W.

Sur le rouge de quinoléine; A.-W. HOFMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 4). — *Préparation du rouge de quinoléine.* — On chauffe au bain-marie un mélange de 100 grammes de quinoléine de goudron de houille, bouillant à 235-240° avec 25 grammes de chlorure de zinc. On ajoute ensuite, goutte à goutte, 40 grammes de phénylchloroforme $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CCl}_3$, en agitant énergiquement le mélange. La température ne doit pas dépasser 130-140°.

Au bout de trois à quatre heures, on ajoute un lait de chaux (renfermant 100 grammes CaO par litre) et on fait bouillir au moyen d'un courant de vapeur d'eau; on filtre et on acidifie par l'acide chlorhydrique; par le refroidissement, la matière colorante se sépare en petits cristaux rouges. On redissout le produit dans l'eau, et on précipite par l'acide chlorhydrique. Il est assez difficile d'éliminer le zinc qu'il retient avec ténacité; on n'y parvient que par des traitements répétés à l'acide chlorhydrique à l'ébullition et des cristallisations dans l'alcool. On arrive plus aisément au but en chauffant à 150° la quinoléine et le phénylchloroforme sans chlorure de zinc. Le rendement en matière colorante n'est que de 10 0/0 de la quinoléine entrée en réaction.

Dans la formation du rouge de quinoléine, il se régénère toujours environ 50 0/0 de la base; or, ces échappés, traités par le phénylchloroforme, fournissent de moins en moins de rouge. On a pensé d'abord que la formation de la matière colorante était due à la présence de quinaldine qui existe toujours dans la quinoléine du goudron; toutefois un mélange de quinaldine et de quinoléine n'a fourni par un traitement au phénylchloroforme que des traces de rouge.

La formation du rouge a lieu en réalité aux dépens de la quinaldine et de l'isoquinoléine, corps découvert par Hoogewerff et van Dorp dans la quinoléine de goudron de houille, et dont la synthèse a été réalisée par Gabriel (*Bull.* t. 40, p. 458 et 862).

Un mélange équimoléculaire de quinaldine et d'isoquinoléine fournit par le phénylchloroforme et le chlorure de zinc jusqu'à 12 0/0 du poids du mélange des bases en rouge de quinoléine.

En chauffant un mélange d'isoquinoléine, de quinaldine, d'aldéhyde benzoïque et de chlorure de zinc, on n'obtient que de la benzylidène-quinoléine.

Propriétés du rouge de quinoléine. — Une dissolution aqueuse étendue et bouillante de la matière colorante, additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à commencement de trouble fournit, par le refroidissement, de petites lamelles quadratiques; dans l'alcool bouillant, on obtient des prismes atteignant jusqu'à $1/2$ centimètre de longueur.

Les dissolutions de rouge de quinoléine teignent la laine et la soie en rose avec une fluorescence jaune; malheureusement, les nuances obtenues sont douées de peu de stabilité.

Le rouge obtenu par la quinoléine ordinaire présente une bien moindre tendance à la cristallisation et une nuance plus violacée.

Le rouge de quinoléine est un excellent sensibilisateur pour les rayons jaunes, vert jaunâtre et orangés; il est employé dans la

fabrication des plaques au gélatino-bromure isochromatiques.

La formule du rouge de quinoléine est $C^{26}H^{19}Az^3Cl$; il se forme d'après l'équation



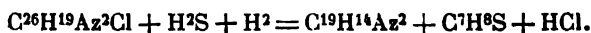
En ajoutant, à la solution alcoolique ou aqueuse de la matière colorante, du chlorure de platine, il se forme un précipité d'un rouge carmin, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide chlorhydrique qui a pour formule, $(C^{26}H^{19}Az^3Cl^3)PtCl^4$.

Action des réducteurs sur la matière colorante. — Une dissolution aqueuse de rouge de quinoléine est promptement décolorée par le zinc et l'acide chlorhydrique; la dissolution renferme une leucobase qui n'a pas été étudiée ultérieurement.

En chauffant pendant huit à dix heures à 200° la matière colorante avec un excès de sulfure d'ammonium en dissolution alcoolique concentrée, on obtient des cristaux nageant dans une eau-mère de couleur rouge. Le corps solide est purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi des lamelles dorées rappelant le chloranile. Le rendement atteint 15 0/0. Les cristaux ont pour formule $C^{19}H^{14}Az^3$; ils fondent à 231° et se subliment sans décomposition à une température plus élevée. Ce corps est doué de faibles propriétés basiques; il se dissout aisément dans les acides. Sa solution chlorhydrique est orangée; par évaporation, le chlorhydrate se dépose en aiguilles incolores.

Le liquide-mère rouge, d'où s'est déposé le corps $C^{19}H^{14}Az^3$, fournit, par l'évaporation du sulfure d'ammonium, un résidu liquide doué d'une odeur pénétrante, constitué par du benzylmercaptan.

L'action du sulfure d'ammonium sur le rouge de quinoléine peut donc être exprimée par l'équation suivante :



Le rouge de quinoléine, chauffé à 220° avec de l'acide chlorhydrique, fournit des produits basiques, analogues à la quinoléine, à côté d'aldéhyde benzoïque.

Par la distillation avec la poudre de zinc, on obtient une huile jaune, épaisse, presque entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique. Ce corps est d'une nature très complexe; il commence à bouillir à 240° et fournit encore un résidu à 300° . La partie bouillant au-dessus de 300° donne des cristaux, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu; on obtient ainsi des lamelles, fusibles à $86-88^\circ,5$, qui ont pour formule $C^{17}H^{13}Az$.

Malgré le mode analogue de formation du vert malachite et du rouge de quinoléine, la constitution de ces deux corps est loin

d'être la même ainsi qu'il ressort de l'étude des produits de réduction. L'auteur attribue provisoirement au rouge de quinoléine la formule suivante



Le produit de réduction devient alors $\text{CH}^2 < \begin{array}{c} \text{C}^9\text{H}^6\text{Az} \\ \text{C}^9\text{H}^6\text{Az} \end{array}$. Dans le but de vérifier cette dernière formule par la synthèse, l'auteur a fait agir l'iodure de méthylène sur la quinoléine et sur l'isoquinoléine à la température de 180°. Toutefois ces expériences n'ont point été couronnées de succès et il convient de réserver la formule définitive du rouge et de ses produits de décomposition.

Une autre propriété qui éloigne le rouge de quinoléine du vert malachite, est le mode d'action des alcalis. Tandis que le vert, traité par la soude caustique, fournit un précipité de la base colorée, insoluble dans l'eau, le rouge de quinoléine fournit un précipité soluble dans l'eau. Le chlorure de sodium, le chlorure d'ammonium, les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique et oxalique donnent également des précipités solubles dans l'eau pure. La base libre, obtenue par le chlorure et l'oxyde d'argent, est soluble dans l'eau en rouge.

Finalement, l'auteur a cherché à produire des homologues du rouge de quinoléine par l'action du phénylchloroforme sur un mélange d'isoquinoléine et d'ortho- ou de p.-toluquinoléine, en présence de chlorure de zinc. Il ne se forme pas de matière colorante. Il en est de même lorsqu'on remplace l'isoquinoléine par la quinaldine ou qu'on emploie un mélange de diméthylquinaldine et d'isoquinoléine.

G. DE B.

Sur la phénazine; C. RIS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2206). —

On chauffe pendant trente heures, à 200-210°, un mélange à parties égales de pyrocatechine et d'o.-phénylènediamine; le produit de la réaction est lavé à l'eau bouillante, puis soumis à la sublimation, et enfin à la cristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient finalement des aiguilles brillantes, d'un jaune clair, fusibles à 171° et répondant à la formule $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Az}^3$.

Ce corps, appelé par l'auteur *phénazine*, paraît identique avec l'*azophénylène* de Claus. Sa structure est vraisemblablement



La phénazine donne, avec l'acide picrique, une combinaison

crystallisée en longues aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 180-190°, et ayant pour composition $C^{12}H^8Az^2.C^6H^2(OH)(AzO^2)^2$.

AD. F.

Essai de nomenclature dans la série du pyrrol;
M. DENNSTEDT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2187). — L'auteur propose de faire précéder du symbole Az le nom des dérivés du pyrrol dans lesquels la substitution porte sur l'atome d'hydrogène uni à l'azote; ceux où la substitution porte sur un atome d'hydrogène non uni à l'azote seraient désignés par le symbole C. En outre, et lorsqu'on connaît la position du radical substituant relativement à l'atome d'azote, on pourrait supprimer la lettre C et indiquer la position par les lettres α , β , γ ou par les chiffres 1, 2, 3, etc. Exemples : Az-méthylpyrrol; C-acétylpyrrol; Az-méthyl- α -éthylpyrrol, etc.

AD. F.

Sur quelques dérivés disubstitués du pyrrol;
G. CIAMICIAN et P. SILBER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1956). —

Oxydation de la pyrrolyène-diméthyl-diacétone $C^4H^2AzH \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$.

— On ajoute une dissolution de 28 grammes de permanganate de potassium dans 730 centimètres cubes d'eau à une dissolution de 5 grammes de diacétone dans 500 centimètres cubes d'eau rendue alcaline par la potasse; on fait bouillir jusqu'à décoloration; on épuise le précipité de peroxyde de manganèse par l'eau bouillante; on concentre le liquide filtré; on épuise par l'éther et on évapore. Il se forme des cristaux d'un jaune brun, constitués par un acide, que les auteurs nomment *acide carbopyrrolyglyoxylique* ou *acide pyrrol-acétone-dicarbonique*. Son sel ammoniacal, précipité par AzO^2Ag , fournit un sel d'argent, que l'iodure de méthyle transforme en *éther diméthylque* $C^4H^2AzH(CO^2CH^3)(CO \cdot CO^2CH^3)$. Ce dernier cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 144-145°. Le sel potassique, fondu avec la potasse caustique, fournit nettement

un *acide pyrroldicarbonique* $(C^4H^2AzH) \begin{smallmatrix} \text{CO}^2H \\ \text{CO}^2H \end{smallmatrix}$. Pour reconnaître

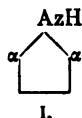
la fin de la réaction, on dissout dans l'eau une prise d'essai; on acidifie, on épuise par l'éther; lorsque l'acide obtenu précipite en blanc et non plus en jaune par le nitrate d'argent, l'oxydation est terminée. On verse dans l'eau, on épuise la liqueur rendue acide par l'éther; on évapore et on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool étendu et bouillant en présence de noir animal. Le corps obtenu est soluble dans l'éther, l'acétone, l'eau et l'alcool bouil-

lants, insoluble dans l'éther acétique, la benzine, le chloroforme et l'éther de pétrole. Il se décompose à 260° en pyrrol et en acide carbonique. Les sels de cet acide sont solubles dans l'eau. On a préparé un *éther diméthylque* par l'action de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent. Il cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 132°. L'*éther diéthylque* fond à 82°.

Produits d'oxydation de l'acide pyrryl-méthylacétone-carbonique (C^4H^3AzH)(CO^2H)($CO.CH^3$). — L'oxydation s'effectue en liqueur alcaline par le permanganate de potassium comme pour le diacétylpyrrol. Le sel d'argent de l'acide obtenu fournit, avec l'iodure de méthyle, un éther diméthylque, fusible à 144-145°, identique au *pyrrol-acétone-dicarbonat de méthyle* décrit plus haut. En indiquant par *a* et *a'* les radicaux substituants dans les corps dont il a été question, on arrive aux formules suivantes :

$C^4H^3(CO^2H)_a.AzH \dots$	Acide carbopyrrolique de Schwanert.
$C^4H^3(CO.CH^3)_a.AzH \dots$	Pyrrylméthylacétone.
$C^4H^2(CO^2H)_a(CO.CO^2H)_{a'}.AzH$	Acide carbopyrrylgyoxylique.
$C^4H^2(CO^2H)_a(CO^2H)_{a'}.AzH \dots$	Acide pyrroldicarbonique.
$C^4H^2(CO^2H)_a(CO.CH^3)_{a'}.AzH \dots$	Acide pyrrylméthylacétonecarbonique.
$C^4H^2(CO.CH^3)_a(CO.CH^3)_{a'}.AzH$	Pyrrylènediméthylacétone.

Il s'agit de voir avant tout si les positions *a*, *a'* sont symétriques ou dissymétriques. Or, en chauffant le sel potassique de l'acide pyrrylméthylacétone-carbonique avec son poids de carbonate de potassium, on obtient la pyrrylméthylacétone, fusible à 90°-91°. D'autre part, l'éther méthylque de l'acide carbopyrrolique de Schwanert fournit, par acétylation directe, l'éther méthylque de l'acide pyrrylméthylacétone-carbonique, ce qui prouve que la position de CO^2H est la même pour l'acide carbopyrrolique de Schwanert que pour l'acide pyrrylméthylacétone-carbonique. La formation de pyrrylméthylacétone, en partant de l'acide pyrrylméthylacétone-carbonique, indique par conséquent la symétrie des deux positions *a* et *a'*. Dans ces conditions, on peut exprimer cette symétrie à l'aide des deux schémas suivants :



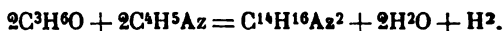
ou



La première expression, plus vraisemblable, a besoin d'être appuyée par des recherches ultérieures.

G. DE B.

Sur un produit de condensation du pyrrol avec l'acétone ; Ad. BAEYER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2184). — En dissolvant 1 partie de pyrrol dans 10 parties d'acétone pure, et en ajoutant au mélange quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on voit le liquide se colorer en rouge et entrer en ébullition. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux incolores, fusibles à 291°, ayant pour formule $C^{14}H^{16}Az^2$. Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, le chloroforme et l'acétone. Sa formation s'explique par l'équation



Par distillation avec de la potasse, ce corps fournit une base à odeur de nicotine.

AD. F.

Action de l'anhydride phtalique sur les C-méthylpyrrols ; M. DENNSTEDT et J. ZIMMERMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2200). — Le C-méthylpyrrol (voir page 638 ci-dessus l'essai de nomenclature dans la série du pyrrol par M. Dennstedt) bouillant à 142-143°, chauffé avec deux fois son poids d'anhydride phtalique et trois fois son volume d'acide acétique pendant cinq heures à 200°, fournit une masse noire, demi-solide, que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant, puis par sublimation. On obtient finalement des aiguilles d'un jaune citron, ayant pour formule $C^{13}H^9AzO^2$. Ce corps se ramollit à 205° et fond à 215°. Il se comporte comme un anhydride d'acide. Si on le dissout dans la potasse, qu'on acidule ensuite la solution et qu'on l'épuise enfin par l'éther, on obtient par l'évaporation de ce dernier liquide des cristaux incolores, ayant pour formule $C^{13}H^{11}AzO^3$; ce corps brunit à 150° et fond à 159° ; chauffé avec de l'eau ammoniacale, il régénère l'anhydride précédent.

Le sel d'argent $C^{13}H^{10}AzO^3Ag$ est une poudre cristalline blanche, soluble dans un excès d'ammoniaque.

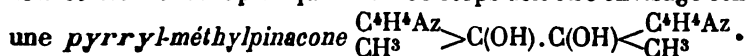
Le C-méthylpyrrol bouillant à 147-148°, chauffé avec de l'anhydride phtalique à 240°, fournit une très petite quantité d'un dérivé $C^{13}H^9AzO^3$; celui-ci forme des aiguilles qui se ramollissent à 151° et fondent à 157°. Il se comporte comme un anhydride. L'acide correspondant fond à 170-172°.

AD. F.

Réduction du C-acétylpyrrol en solution alcaline ; M. DENNSTEDT et J. ZIMMERMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2204). — Lorsqu'on traite le C-acétylpyrrol par l'eau et l'amalgame de sodium, la réduction est terminée au bout de vingt-quatre

heures ; en épuisant le produit par l'éther, on obtient des cristaux baignés par une eau-mère sirupeuse.

Ces cristaux sont insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther de pétrole. Ils répondent à la formule $C^{12}H^{16}Az^2O^2 + 2H^2O$ et fondent à 98°. Abandonnés dans l'air sec, ils perdent leur eau de cristallisation et ne fondent plus qu'à 120°. Ce corps doit être envisagé comme



Le liquide huileux qui accompagne cette pinacone paraît être l'alcool secondaire pyrrol-méthylé $C^4H^4Az-CHOH-CH^3$. Il est incristallisable et bout avec décomposition partielle à 290-300°.

AD. F.

Sur quelques dérivés du pyrrol ; O. FISCHER et Ed. HEPP (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2251-2260). — *Pyrrolazobenzol* $C^4AzH^4.Az=AzC^6H^5$. — A une solution alcoolique de pyrrol, on ajoute de l'acétate de sodium, puis la quantité théorique de chlorure de diazobenzol, en ayant soin d'opérer à 0°. La solution se colore en jaune et laisse, par addition de morceaux de glace, déposer le nouveau dérivé en aiguilles jaunes, qu'on purifie par quelques cristallisations dans l'alcool faible.

Le pyrrolazobenzol fond à 62° ; il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, l'alcool, l'éther de pétrole, soluble dans les acides sans altération.

Le chloroplatinate forme de petites aiguilles rougeâtres.

Pyrrol-disazodibenzol $C^4AzH^3(Az=AzC^6H^5)_2$. — C'est le produit de l'action du chlorure de diazobenzol sur une solution alcoolique du pyrrol en présence des alcalis caustiques ou des carbonates alcalins. Purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant, ce corps fond à 131° et se sublime à une température plus élevée. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en bleu, dans l'acide chlorhydrique en jaune rougeâtre. Ses solutions alcooliques se colorent par la soude ou par la potasse en rouge fuchsine.

Méthylpyrrol-disazodibenzol $C^4Az(CH^3)H^2(Az=AzC^6H^5)_2$. — On l'obtient en traitant le dérivé précédent par l'iodeure de méthyle au bain-marie, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus de coloration par la soude alcoolique. Belles lamelles d'un rouge de feu, fusibles à 196°.

Pyrrol-azo-p-toluène $C^4AzH^4.Az=Az_{(1)}C^6H^4.CH^3_{(4)}$. — Même préparation que pour le pyrrolazobenzol, en substituant le chlo-

rure de paradiazotoluène au chlorure de diazobenzol. Longues aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 82°.

Pyrrol-disazo-di-p.-toluène $C^4AzH^3(Az^2C^6H^4CH^3)^2$. — Prismes rougeâtres, fusibles à 179°, solubles en bleu dans l'acide sulfurique concentré.

Ethylpyrrol-disazo-di-p.-toluène $C^4Az(C^2H^5)H^2(Az^2C^6H^4CH^3)^2$. — Obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur le dérivé précédent, ce corps fond à 180°.

Pyrrol-azo- α -naphtaline $C^4AzH^4-Az=Az.C^{10}H^7$. — Belles lamelles rougeâtres, fusibles à 103°, très solubles dans l'alcool.

Pyrrol-disazo-di- α -naphtaline $C^4AzH^3(Az^2C^{10}H^7)^2$. — Belles aiguilles brillantes, à éclat de cantharides, solubles en bleu dans l'acide sulfurique concentré.

Pyrrolazo- β -naphtaline $C^4AzH^4.Az^2C^{10}H^6$. — Belles lamelles mordorées, fusibles à 101°.

Pyrrol-disazo-di- β -naphtaline $C^4AzH^3(Az^2C^{10}H^7)^2$. — Lamelles bronzées, brillantes, fusibles à 228°, solubles en bleu dans l'acide sulfurique concentré.

Pyrrol-disazobenzol- β -naphtaline $C^4AzH^3 \begin{matrix} Az=AzC^6H^5 \\ Az=AzC^{10}H^7 \end{matrix}$. — Lamelles d'un rouge brique, fusibles à 151°; on l'obtient soit par l'action de la diazo- β -naphtaline en présence de la soude sur une solution alcoolique de pyrrolazobenzol, soit par l'action de la pyrrolazonaphtaline sur le chlorure de diazobenzol dans les mêmes conditions.

Phénylpyrrolazobenzol $C^4Az(C^6H^5)H^3.Az=Az.C^6H^5$. — Préparé au moyen du phénylpyrrol et du chlorure de diazobenzol, ce corps cristallise en prismes ou en aiguilles rougeâtres, à reflets bleus, fusibles à 117°, assez solubles dans l'alcool, solubles en rouge-violacé dans l'acide sulfurique concentré. Les réducteurs le dissolvent en donnant de l'aniline et un composé cristallin qui est peut-être l'amidophénylpyrrol.

Pyrrolazo-p.-diméthylamidobenzol $C^{12}H^{14}Az^4$. — A une solution chlorhydrique de p-diméthylphénylène diamine, on ajoute du nitrite de sodium puis une solution bien refroidie de pyrrol dans la soude alcoolique faible. Le nouveau corps se dépose et est purifié par quelques cristallisations dans l'alcool. Belles lamelles, fusibles à 159°. Cette base paraît former deux séries de sels.

Ethylpyrrolazo-p.-toluène $C^4Az(C^2H^5)H^3.Az=AzC^6H^4CH^3$. — Prismes rouges, fusibles à 62°, solubles en jaune dans l'acide sulfurique concentré. On le prépare au moyen de l'éthylpyrrol et du

chlorure de diazo-*p*-toluène. Le chloroplatinate forme des aiguilles d'un rouge brique.

Ethylpyrroldisazodi-p-toluène. — Aiguilles d'un bleu d'acier, fusibles à 180°, identiques avec le produit obtenu par l'iodure d'éthyle et le pyrroldisazodi-*p*-toluène.

Ethylpyrrolazo-β-naphtaline $C^4Az(C^2H^5)H^3.Az=Az.C^{10}H^7$. — Lamelles rouges, fusibles à 74°; le chloroplatinate forme des aiguilles rouge Bordeaux.

Acide α-carbopyrrolique et composés diazoïques. — L'acide α-carbopyrrolique donne avec les chlorures de diazobenzol et de diazo-*p*-toluène les mêmes dérivés que le pyrrol lui-même. L'éther méthylique de cet acide paraît fournir un dérivé diazoïque, mais pas de dérivé disazoïque.

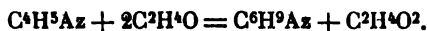
αα-diméthylpyrrol et chlorure de diazobenzol. — En solution alcoolique et en présence d'acétate de sodium, ces deux corps donnent une matière basique, soluble dans les acides dilués, l'éther, l'alcool, et cristallisant en aiguilles fusibles à 124°. Le chloroplatinate forme des prismes rougeâtres, peu solubles dans l'eau.

AD. F.

Action de la paraldéhyde sur le pyrrol; M. DENNSTEDT et J. ZIMMERMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2189-2200). — Lorsqu'on mélange poids égaux de pyrrol et de paraldéhyde et qu'on y ajoute quelques grammes de chlorure de zinc en petits morceaux, il se fait une vive réaction et le liquide entre en ébullition. Si l'on soumet le produit brut à la distillation fractionnée, on recueille une assez forte proportion de paraldéhyde et de pyrrol inaltérés, puis le thermomètre s'élève jusqu'à 200° et il reste pour résidu un charbon poreux et brillant. Le liquide distillé, soumis à un fractionnement méthodique, se scinde en deux portions, bouillant l'une à 160-170°, l'autre à 175-185°. Ces deux produits paraissent être des homologues supérieurs du pyrrol; ils ont une odeur pyrrolique et forment des combinaisons potassiques. La fraction 175-185° est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et peut être précipitée sans altération de cette solution au moyen des alcalis: l'étude de ce composé est à peine commencée.

Le produit bouillant à 160-170°, chauffé au réfrigérant ascendant avec du toluène anhydre et de la potasse, fournit une combinaison d'un jaune d'or; celle-ci, lavée à l'éther et distillée dans un courant de vapeur d'eau, fournit un produit sensiblement pur, qui, séché et distillé, passe à 163-165°. Le corps ainsi purifié répond à la formule C^6H^9Az ; c'est un liquide incolore qui brunit rapide-

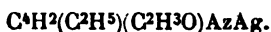
ment lorsqu'on l'abandonne à l'air et à la lumière ; il forme, avec le chlorure mercurique, une combinaison cristalline, blanche, soluble dans l'acide nitrique concentré. Les auteurs envisagent le composé C^6H^9Az comme isomérique et non identique avec l' $\alpha\delta$ -diméthylpyrrol, et lui donnent provisoirement le nom de *C-éthylpyrrol*. La formation de ce composé s'expliquerait par l'équation



Chauffé dans un appareil à reflux avec un excès d'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, le *C-éthylpyrrol* fournit un mélange de deux dérivés acétylés, qu'on peut séparer en soumettant le produit brut à la distillation : l'un passe à 220-230° ; l'autre reste dans le résidu.

Le premier est un *Az-acétyléthylpyrrol* $C^4H^3(C^2H^5)AzC^2H^3O$. C'est un liquide incolore, qui brunit rapidement à la lumière ; il possède l'odeur de l'*Az-acétylpyrrol*. Les alcalis bouillants le saponifient en régénérant le *C-éthylpyrrol*.

L'autre dérivé peut être obtenu cristallisé par l'action de l'eau bouillante et du noir animal sur le résidu de la distillation du précédent. C'est un *C-acétyl-C-éthylpyrrol* $C^4H^2(C^2H^5)(C^2H^3O)AzH$. Il se présente en cristaux incolores, fusibles à 47° et distille à 249-250°. Les alcalis bouillants sont sans action sur lui. Traité en solution alcoolique par le nitrate d'argent et l'ammoniaque, il fournit un précipité blanc cristallin ayant pour formule

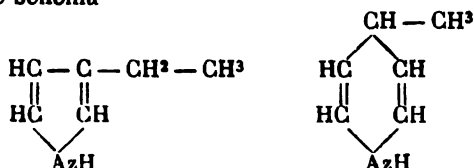


Chauffé avec de l'aldéhyde benzoïque et de la potasse diluée, il donne une combinaison cristallisée en aiguilles jaunes, fusibles à 149-150° et ayant pour formule $[C^4H^2(C^2H^5)AzH]CO \cdot CH = CH \cdot C^6H^5$. Ce dérivé donne également avec le nitrate d'argent ammoniacal une combinaison de la formule $[C^4H^2(C^2H^5)AzAg]CO \cdot CH = CH \cdot C^6H^5$.

Anhydride acétique et C-diméthylpyrrol. — Lorsqu'on traite le *C-diméthylpyrrol* par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, il se produit un mélange de deux dérivés acétylés : ces deux produits sont très difficiles à séparer l'un de l'autre. Le produit de la réaction, privé d'anhydride et d'acide acétique, est soumis à la distillation fractionnée. Lorsque le thermomètre atteint 280°, on cherche à faire cristalliser le résidu dans l'eau bouillante : les cristaux ne se déposent qu'au bout d'une semaine ; on les lave à l'éther ; on réunit le liquide de lavage au produit primitivement distillé et on répète l'opération. On arrive finalement à obtenir un liquide bouillant à 260-280°, qui paraît être l'*Az-acétyl-C-dimé-*

thylpyrrol, et des aiguilles blanches fusibles à 83-85°, constituant sans doute le *C-acétyl-C-diméthylpyrrol*. Bien que ces deux produits n'aient pas été obtenus à l'état de pureté, ils suffisent à établir la non-identité du *C-diméthylpyrrol* et du *C-éthylpyrrol*.

Acide chlorhydrique et C-éthylpyrrol. — Lorsqu'on chauffe pendant deux heures à 120-140° un mélange de *C-éthylpyrrol* et d'acide chlorhydrique concentré, on obtient une solution brune qui, additionnée d'un excès de potasse et distillée dans un courant de vapeur d'eau, fournit une *dihydropicoline*; celle-ci peut être isolée à l'état de chloroplatinate ($C^6H^9Az.HCl$) $^2PtCl^4$. La réaction se borne donc à une transposition moléculaire qu'on peut représenter par le schéma



Acide chlorhydrique et C-diméthylpyrrol. — L'acide chlorhydrique concentré est sans action à froid sur le diméthylpyrrol, mais le transforme à chaud en un chlorhydrate cristallisé. La décomposition de ce chlorhydrate par la potasse a fourni un liquide huileux, mélangé de matières résineuses, qui n'a pu être caractérisé.

Acide chlorhydrique et C-méthylpyrrols isomères. — En traitant les deux *C-méthylpyrrols* contenus dans l'huile animale (α - et β -homopyrrols) par l'acide chlorhydrique concentré, et en opérant exactement comme avec le *C-éthylpyrrol*, on a pu isoler deux chloroplatinates répondant à la formule ($C^5H^7Az.HCl$) $^2PtCl^4$: il semble donc que les deux homopyrrols aient été dans cette action convertis en dihydropyridines.

AD. F.

Nouvelles recherches sur les bases colorées dérivées du furfurel; H. SCHIFF (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2152).

— L'hydrofurfuramide et le thiofurfurel sont attaqués par l'aniline, lentement à froid, rapidement à chaud, avec dégagement d'ammoniaque ou d'hydrogène sulfuré, et régénération de furfurel.

L'alcool furfurique $C^5H^3O.CH^2OH$ se produit aisément, en même temps que l'acide pyromucique, par l'action de la potasse aqueuse sur le furfurel; on redissout dans l'eau les cristaux de pyromucate de potassium qui se sont déposés, on sature la solution par l'acide carbonique et on épuise par l'éther; on isole ainsi l'alcool furfu-

rique. On acidule alors par l'acide chlorhydrique et on épuise le nouveau par l'éther, qui dissout l'acide pyromucique.

L'alcool furfurique ne donne pas de réactions colorées avec l'acide amidobenzoïque, la β -naphthylamine, le sulfite de leucaniline. Avec l'aniline, il réagit suivant l'équation



Le nouveau corps se dépose sous la forme de flocons jaunes, très solubles dans l'alcool. Si à une solution alcoolique de ce composé on ajoute du chlorhydrate d'aniline, on voit se déposer des cristaux rouges, à reflets verts, qui renferment $C^{11}H^{11}AzO.C^6H^7Az.HCl$ et d'où l'on ne peut plus régénérer ni l'alcool furfurique ni l'aniline.

Le furfurole réagit aisément sur le perchlorure de phosphore pour donner une huile verdâtre dont l'odeur rappelle celle des isosulfocyanates; ce produit est soluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther de pétrole. Abandonné à lui-même, il ne tarde pas à se convertir en une masse solide, noire et brillante, insoluble dans la plupart des réactifs, et paraissant renfermer $C^{10}H^6O^3$.

AD. F.

Sur l'acide thiénylglyoxylique et sur ses dérivés; W.-P. BRADLEY (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2115). — *Acide thiénylglyoxylique*. — Cet acide prend naissance, comme l'a montré Biedermann, dans l'oxydation de l'acétothiénone; il se forme en même temps de l'acide β -thiophénique. Le meilleur procédé pour séparer ces deux acides consiste à traiter leur mélange par une quantité de soude insuffisante pour les neutraliser en totalité: l'éther enlève alors à la masse l'acide β -thiophénique seul; on n'a plus qu'à décomposer le thiénylglyoxylate de sodium par l'acide sulfurique et à le faire cristalliser.

Simplement exprimé dans du papier, l'acide thiénylglyoxylique fond à 58-59°. Après soixante heures de dessiccation sur de l'acide sulfurique, son point de fusion s'est élevé à 91°,5; sa composition est alors $C^4H^3S.CO.CO^2H + H^2O$.

Le sel de calcium $(C^4H^3S.CO.CO^2)^2Ca + 2H^2O$ cristallise en fines aiguilles qui perdent à l'air leur eau de cristallisation. Il en est de même du sel de baryum $(C^4H^3S.CO.CO^2)^2Ba + H^2O$.

Le sel de cuivre $(C^4H^3S.CO.CO^2)^2Cu + 2H^2O$ forme des prismes assez solubles, d'un jaune verdâtre.

Le sel de zinc $(C^4H^3S.CO.CO^2)^2Zn + 2H^2O$ se présente en grands prismes jaunâtres, qui se déshydratent à 107°.

Le sel d'argent $C^4H^3S.CO.CO^2Ag + H^2O$ est un précipité blanc, amorphe, qui brunit à la lumière.

L'éther méthylique $C^4H^3S.CO.CO^2CH^3$ fond à $28^{\circ},5$. L'éther éthylique $C^4H^3S.CO.CO^2C^2H^5$ est un liquide huileux, bouillant avec décomposition partielle à $264-265^{\circ}$ (non corr.).

L'amide $C^4H^3S.CO.COAzH^3$ forme de belles aiguilles blanches, fusibles à 88° , insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

La phénylhydrazide $C^4H^3S.C(=C^6H^5Az^2H)CO^2H$ se présente en aiguilles d'un jaune intense, qui fondent à $164-165^{\circ}$ en perdant de l'acide carbonique.

Acide thiénylisonitroso-acétique. — On traite une solution aqueuse d'acide thiénylglyoxylique par le chlorhydrate d'hydroxylamine; on ajoute un peu d'alcool pour avoir une solution limpide, puis on abandonne le tout pendant deux à trois heures. Une partie de l'acide thiénylisonitroso-acétique se dépose; le reste peut être extrait par l'éther. Cristaux fusibles à 137° avec décomposition partielle; la solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune et passe au rouge par l'addition d'acide nitrique, et au bleu par l'addition de phénol.

Le sel d'argent $C^4H^3S.C(AzOH)CO^2Ag$ est un précipité blanc, amorphe, qui détone à 110° .

Le sel de baryum $[C^4H^3S.C(AzOH)CO^2]^2Ba + 1,5 H^2O$ cristallise en aiguilles.

L'éther méthylique $C^4H^3S.C(AzOH)CO^2CH^3$ cristallise en longues aiguilles, fusibles à $104-105^{\circ}$.

L'éther éthylique $C^4H^3S.C(AzOH)CO^2C^2H^5$ forme des aiguilles fusibles à $122-123^{\circ}$.

Traité par un excès d'iodure de méthyle en présence d'éthylate de sodium, l'éther méthylique se convertit en une huile incristallisable et non distillable, qui paraît renfermer



Acide thiénylamido-acétique. — On l'obtient en réduisant le précédent par l'étain et l'acide chlorhydrique. Il cristallise en lamelles renfermant $C^4H^3S.CH(AzH^3)CO^2H$; il se décompose sans fondre vers $235-240^{\circ}$.

Le chlorhydrate $C^4H^3S.CH(AzH^3.HCl)CO^2H$ forme des lamelles brillantes, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le sel de cuivre $[C^4H^3S.CH(AzH^3)CO^2]^2Cu + H^2O$ se présente en petits cristaux d'un bleu clair.

AD. F.

Sur la lactucérine; O. HESSE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 334, p. 243 à 253). — Pour extraire ce principe, l'auteur traite à froid le lactucarium d'Allemagne par l'éther de pétrole. Après quinze jours de contact, la solution est décantée et distillée. Le résidu, privé du restant de pétrole par un courant de vapeur d'eau, est repris par l'alcool bouillant, d'où la lactucérine cristallise en grande partie par le refroidissement. On en obtient une nouvelle quantité par la concentration et les matières résineuses restent dans l'eau-mère alcoolique. Cette lactucérine est un mélange de deux éthers qui, saponifiés par la potasse alcoolique, fournissent de l'acétate de potassium et deux alcools isomériques, le *lactucérol* α et le *lactucérol* β .

Pour les séparer, on précipite leur solution alcoolique par l'eau, et on traite le précipité par une petite quantité d'alcool bouillant qui enlève le lactucérol α . Celui-ci cristallise par le refroidissement. Pour le purifier, on le convertit en acétate par l'action de l'anhydride acétique; on fait cristalliser cet éther dans l'alcool, et on le saponifie de nouveau.

Le lactucérol α présente l'aspect de la caféine. Il est très soluble dans l'alcool bouillant, le chloroforme, l'éther, la ligroïne, peu soluble dans l'alcool froid, l'acétone et l'acide acétique, insoluble dans l'eau et dans les alcalis. Il fond à 179° et peut être distillé dans un courant de CO_2 ; il est dextrogyre; $[\alpha]_D = +76^{\circ},2$ pour la solution chloroformique à 15° avec $p = 2,372$. Les cristaux fournis par la solution alcoolique renferment $\text{C}^{18}\text{H}^{30}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ et se déshydratent très facilement; la solution chloroformique fournit des cristaux anhydres.

L'acétyle- α -lactucérol $\text{C}^{18}\text{H}^{29}\text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ cristallise en lamelles qui fondent à 210° ; $[\alpha]_D = +63^{\circ},6$ en solution chloroformique, pour $p = 1$. L'éther propionique $\text{C}^{18}\text{H}^{29}\text{O} \cdot \text{C}^3\text{H}^5\text{O}$ cristallise en aiguilles mamelonnées, qui se ramollissent à 140° , et fondent à 152° .

Le β -lactucérol, contenu dans les eaux-mères de la modification α , s'en sépare à l'état gélatineux. Il cristallise dans l'éther ou dans le chloroforme en aiguilles argentines. Il cristallise difficilement dans l'alcool et renferme alors H_2O . Son pouvoir rotatoire est environ moitié de celui du lactucérol α ; $[\alpha]_D = +38^{\circ},2$. Son éther acétique cristallise en lamelles ou en prismes, et fond à 230° .

Ces alcools sont isomériques avec l'alcool sycocérylique, dont l'acétate a été retiré par Warren de la Rue et H. Muller, de la résine du *Ficus rubiginosa*.

ED. W.

CHIMIE BIOLOGIQUE.

Fermentation alcoolique de la dextrine et de l'amidon; U. GAYON et E. DUBOURG (C. R., 1886, t. 102, p. 885). — Une certaine espèce de *mucor* jouit de la propriété de saccharifier d'abord la dextrine et l'amidon, et de faire fermenter ensuite le produit de cette saccharification. Mais ce *mucor*, comme le *mucor circinelloïdes*, ne peut intervertir le sucre de canne. Dans le glucose, il se développe en cellules-ferments, de forme sphérique; dans la dextrine et l'amidon, il donne des tubes mycéliens qui se gonflent, se cloisonnent et s'arrondissent en boules.

Si l'on prend une bière où la levure ordinaire n'agit plus, et d'où l'on a chassé l'alcool, le *mucor* en question détermine une fermentation nouvelle jusqu'à disparition complète de la dextrine et du sucre. Avec le même moût, on pourrait donc obtenir une bière plus alcoolique et moins nourrissante. La saccharification est due à une diastase soluble, qu'on peut isoler par précipitation au moyen de l'alcool.

Ce *mucor* n'est pas la première moisissure dans laquelle on ait constaté une action saccharifiante. Dans la fabrication du *kôji*, l'*eurotium oryzae* sécrète une diastase transformant le riz en un malt susceptible de fermenter sous l'action de certaines levûres : mais cette plante ne produit pas la fermentation alcoolique.

P. A.

Études phytochimiques; H. BRUNNER et E. CHUARD (D. ch. G., t. 10, p. 595-622). — *Présence de l'acide glyoxylique dans les végétaux.* — Le jus de raisin non encore mûr, étant neutralisé par un excès de craie, si on filtre le liquide qui contient de l'acide succinique, et qu'on épuise le résidu par l'eau bouillante, on obtient un liquide qui, après décoloration au noir animal, précipitation par le carbonate de potassium et concentration, laisse déposer une masse cristalline de *glyoxylate de potassium*. Les propriétés réductrices de ce corps disparaissent par ébullition avec l'eau de chaux, par suite de la formation d'acide glycolique et d'oxalate de calcium. Le sel de calcium répond à la formule $\text{Ca}(\text{C}^2\text{HO}^3)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

L'acide glyoxylique existe aussi avant la maturité dans les pommes, les groseilles, les prunes, la rhubarbe; on peut l'extraire

du jus de groseilles en distillant le jus avec de l'eau : il passe de l'acide formique ; on épuise le résidu par l'éther, après l'avoir évaporé à consistance sirupeuse. On le trouve également dans les feuilles des mêmes végétaux, dans lesquelles il existe encore après qu'il a disparu dans les fruits par suite de la maturation.

Présence de l'acide succinique et du nitrate de potassium dans la rhubarbe. — Le jus des tiges de rhubarbe bouilli, filtré, évaporé à consistance sirupeuse et épuisé par l'alcool chaud, abandonne à celui-ci du nitrate de potassium qui se dépose en grande abondance ; il se dépose ensuite de l'acide succinique ; le résidu de l'épuisement contient de l'acide malique et de l'acide oxalique libre et combiné.

Présence d'un acide glucosuccinique dans les végétaux ; sa recherche à l'état d'acide mono-iodosuccinique. — En 1861, Buignet (*Ann. Chim. et Phys.*, t. 41, p. 282) avait remarqué qu'il existe dans le jus des fruits encore verts une substance absorbant l'iode. analogue, suivant lui, au tanin, masse jaune, amorphe, insoluble, fournissant, par l'action des acides, un sucre réducteur, fermentescible et dextrogyre. Bien que cette substance ne donnât pas de coloration avec les sels de fer, Buignet la regardait comme un acide tannique, parce qu'elle avait les réactions d'un glucoside, classe de corps à laquelle on rattachait alors le tanin. Si au jus chauffé, filtré et décoloré, s'il y a lieu, au noir animal, on ajoute une solution d'iode jusqu'à ce que l'agitation avec le sulfure de carbone fournisse une coloration violette, on obtient un précipité brun, volumineux, qui, lavé à l'eau chaude, donne une poudre amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, qui ne contient ni azote, ni iode, et qui ne donne pas de sucre par chauffage avec l'acide chlorhydrique ou sulfurique. C'est, suivant les auteurs, une substance pectique. Le corps qui absorbe l'iode est bien un glucoside, mais il reste en solution dans la liqueur ; pour l'isoler, on traite le jus de la manière suivante.

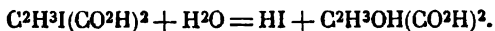
On évapore le jus au bain-marie à la moitié de son volume, et, après un repos de quelques heures, on siphonne le liquide et on le traite par l'acétate neutre de plomb ; on filtre, on traite la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré, on chasse l'excès d'hydrogène sulfuré, et au liquide filtré on ajoute de l'iode jusqu'à ce que ce corps ne soit plus absorbé. Au bout de douze heures on sépare par filtration les corps pectiques, et on a une liqueur brune présentant les réactions de l'iode et des glucosides ; il est probable que le glucoside est déjà en partie transformé en acide et sucre.

Cette liqueur brune est évaporée au bain-marie et le résidu

épuisé par l'alcool absolu; le produit de cet épuisement, dissous dans l'eau, est évaporé d'abord au bain-marie, puis dans le vide sec. On obtient un sirop acide, réducteur de la liqueur de Fehling, fermentescible et dextrogyre. Le sucre est du sucre de raisin; l'acide, de l'acide mono-iodosuccinique; le sirop donne avec l'acétate de plomb un précipité d'iodure de plomb; mais si on opère avec des liqueurs étendues, on a un précipité de mono-iodosuccinate basique de plomb, qu'on peut aussi isoler de la manière suivante. La liqueur brune iodée, chauffée à 90° et traitée par l'acétate basique de plomb, fournit un précipité floconneux qu'on lave rapidement à l'eau chaude. La liqueur filtrée et les eaux de lavage, rapidement refroidies, laissent déposer d'abord un sel encore impur; on les traite ensuite par leur volume d'alcool; on obtient un précipité cristallin blanc, qu'on purifie par dissolution dans l'eau chaude et précipitation par l'alcool. Le sel de plomb ainsi préparé est cristallisé en petits prismes blancs, assez solubles dans l'eau chaude, ne se décomposant pas à 100°; quand on le chauffe dans un tube de verre, il se sublime de l'iodure de plomb. Ce sel répond

à la formule
$$\begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{COO} - \text{Pb} \\ | \\ \text{CHI} - \text{COO} - \text{Pb} \end{array} \text{O}.$$

L'acide mono-iodosuccinique libre n'a pu être isolé à cause de son instabilité; la poudre d'argent le transforme en acide malique, suivant la réaction



Le chlorure ferrique donne lieu à la même transformation.

Des expériences faites par les auteurs prouvant qu'aucune des substances qui pouvaient être présentes dans les jus étudiés n'absorbent l'iode, il faut conclure à la présence d'un glucoside dont le dérivé iodé serait décomposé par l'acétate basique de plomb en glucose et acide mono-iodosuccinique. Si, avant le traitement par l'iode, on détruit ce glucoside par l'ébullition avec de la soude ou de l'acide sulfurique étendu, il n'y a plus absorption d'iode après neutralisation de la liqueur; après fermentation par la levure de bière, l'iode est absorbé en quantité moindre. Les auteurs proposent pour ce glucoside le nom d'acide *glucosuccinique*. Bien qu'ils n'aient pu l'isoler, ni préparer à l'état de pureté parfaite son sel de plomb, ils le considèrent comme une combinaison de 2 molécules d'acide succinique avec 1 molécule de glucose, avec séparation de $2\text{H}^2\text{O}$. Ils n'ont pas pu réussir à l'obtenir synthétiquement, bien qu'il doit, suivant eux, exister à l'état de dérivé iodé dans les produits de l'action de l'iode sur un mélange de glucose et d'acide succinique.

Dans la seconde partie de ce mémoire, trop étendue pour être résumée ici, les auteurs montrent que l'acide glycosuccinique est répandu dans un très grand nombre de végétaux. S'appuyant sur les observations de nombreux auteurs et sur de nouvelles recherches faites par eux-mêmes, ils cherchent à établir que les glucosides et les acides glyoxylique, formique, glycolique, oxalique, sont les premiers produits d'assimilation des végétaux, et que c'est au moyen des sucres qui s'y trouvent déposés que se forment l'amidon et la cellulose.

A. FB.

Sur la formation et la composition des substances humiques; M. CONRAD et M. GUTHZET (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2844). — Nous reproduisons ici le résumé de ce long mémoire tel qu'il est donné par les auteurs eux-mêmes.

1° La quantité de substances humiques, obtenues en décomposant différentes matières sucrées par les acides étendus, n'est pas proportionnelle à la quantité d'acides formique et lévulinique formés.

2° Les matières sucrées de formule générale $C^{12}H^{22}O^{11}$ sont, par l'ébullition avec les acides, décomposées en corps plus simples qui perdent ultérieurement de l'eau; il se forme alors, d'une part, des acides formique et acétopropionique, d'autre part des substances humiques.

3° En traitant les diverses matières sucrées par HCl (renfermant 7 à 10 0/0 d'acide), on obtient plus de substances humiques que lorsqu'on les traite par SO^4H^2 (renfermant 7 à 10 0/0 d'acide). Le lévulose toutefois fait exception.

4° Plus les acides employés sont concentrés, plus est forte la proportion de substances humiques.

5° Le lévulose fournit par l'ébullition avec les acides étendus plus de substances humiques que le dextrose.

6° La composition centésimale moyenne des diverses substances humiques est la suivante :

Carbone.....	62,3 à 66,5 %
Hydrogène.....	3,7 à 4,6

Les acides concentrés fournissent les substances humiques les plus riches en carbone.

W. G.

Sur la gélatine; E. BUCHNER et T. CURTIUS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 850-857). — On dissout la gélatine dans une petite quantité d'eau, on la précipite par l'alcool absolu, et on soumet le tout à l'action du gaz chlorhydrique à la température du bain-marie

pendant vingt heures. On obtient ainsi une dissolution complète. On chasse l'alcool par distillation, et le sirop brun qui reste pour résidu est abandonné sur de la chaux pendant quelques semaines, de façon à éliminer l'excès d'acide. On redissout ensuite dans l'eau et on traite par le nitrite de sodium; on épuise enfin par l'éther et on évapore ce dernier dissolvant. 400 grammes de gélatine fournissent ainsi 150 grammes d'un produit brut qui possède toutes les allures d'un composé diazoïque de la série grasse.

Purifié par distillation dans un courant de vapeur d'eau, puis par fractionnement dans le vide, ce composé se présente sous la forme d'une huile jaune citron, bouillant à 110-112° sous 150 millimètres, et à 141-142° sous 717 millimètres de pression. Il répond à la formule $C^5H^6Az^2O^3$.

Les acides minéraux lui font perdre son azote à froid. Les alcalis bouillants ne l'attaquent que lentement en lui enlevant de l'acide carbonique et de l'alcool; l'ammoniaque aqueuse concentrée lui enlève à froid de l'acide carbonique.

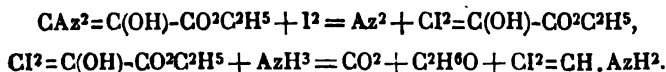
Ce corps réduit à froid le nitrate d'argent.

Traité en solution étherée par la poudre de zinc et l'acide acétique, il se réduit en donnant un dérivé hydrazinique, puis, par l'action ultérieure du réducteur, de l'ammoniaque et une base dont le chlorhydrate est cristallisé.

Traité par une solution étherée d'iode, ce composé diazoïque donne un liquide rouge; en évaporant et en traitant le résidu par 2 volumes d'ammoniaque aqueuse, on obtient au bout de vingt-quatre heures, à froid, des cristaux répondant à la formule de la di-iodovinylamine $CI^2 = CH.AzH^2$.

Après cristallisation dans l'eau bouillante, la di-iodovinylamine se présente en cristaux jaunes, peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther, très solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. Elle est volatile avec la vapeur d'eau. L'acide sulfurique concentré la dissout, et l'eau la reprécipite sans altération de cette solution. Traitée par la potasse à 83 0/0, elle perd à froid de l'ammoniaque. Chauffée, elle se colore en jaune à 170°, perd de l'iode à 175° et fond avec décomposition totale à 192°.

D'après l'ensemble des faits précédents, les auteurs sont portés à admettre que le composé diazoïque dont on a fait mention plus haut est l'éther *diazo-oxy-acrylique* $CAz^2 = C(OH)-CO^2C^2H^5$. La formation de la di-iodovinylamine s'expliquerait par les deux équations



Le produit de l'action de l'acide chlorhydrique alcoolique sur la gélatine, traité par la potasse, fournit à la longue une base d'une odeur repoussante, volatile avec la vapeur d'eau, très soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'éther. Cette base est très instable et perd facilement les éléments de l'acide carbonique, notamment sous l'action des acides. Elle donne par le chlorure mercurique un précipité blanc, insoluble dans l'eau, qui se détruit à la longue en présence de l'eau avec formation de mercure métallique, et d'où il a été impossible de régénérer la base.

AD. F.

Sur l'identité de la cadavérine et de la pentaméthylènediamine; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2585). — La cadavérine extraite par Bocklisch et Brieger de la chair de poisson pourrie a même point d'ébullition, même solubilité, même odeur que la pentaméthylènediamine. Comme celle-ci, elle peut être transformée en pipéridine.

Toutefois l'auteur a trouvé pour la formule du sel double de mercure de la pentaméthylènediamine $C^5H^{14}Az^2 \cdot 2HCl, 3HgCl^2$, tandis que Brieger a trouvé $C^5H^{14}Az^2 \cdot 2HCl, 4HgCl^2$, pour le sel correspondant de la cadavérine. De nouvelles recherches montreront si cette différence est réelle.

J. M.

Sur quelques propriétés biochimiques des micro-organismes en général, et sur la production de ptomaines par le bacille du choléra en particulier; A. POEHL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1159). — Hoppe Seyler (*Pflüger's Arch.*, t. 19, p. 1-17), en comparant l'action des bactéries sur les matières albuminoïdes à celle des alcalis caustiques, a reconnu qu'il se forme en même temps des produits d'oxydation et de réduction. Les ptomaines appartenant à cette dernière classe de corps, l'auteur, pensant qu'il y a une relation entre l'action réductrice des micro-organismes et leur faculté de produire des ptomaines, a étudié le pouvoir réducteur de divers microbes.

Du bouillon gélatinisé, suivant la méthode de Koch, additionné de 0,05 0/0 de chlorure ferrique et de ferricyanure de potassium, estensemencé au moyen d'un fil de platine avec divers microbes. Pour les uns, au bout de douze à vingt-quatre heures ou même davantage, il y a formation de bleu de Prusse; pour d'autres, il n'y a aucune réduction, même après que la gélatine a été liquéfiée par suite du développement. L'oxygène de l'air empêche toujours la réduction, car elle ne se produit qu'à quelques millimètres au-

dessous de la surface libre de la gélatine; elle rayonne des points où elle a débuté dans toute la masse de la gélatine.

La réaction perd de sa sensibilité, probablement par suite de la formation d'albuminates de fer, si l'on ajoute les sels de fer à la gélatine chaude; c'est pourquoi il faut n'ajouter le chlorure ferrique et le ferricyanure de potassium dans les tubes à gélatine que lorsque ceux-ci sont presque froids et solidifiés. De plus, comme la réduction ne se fait bien qu'en milieu légèrement acide, et que certains microbes ne se développent que dans un milieu alcalin, on fait la culture de ces microbes dans des tubes alcalinisés, et on les acidifie ensuite par l'acide chlorhydrique qui donne une coloration bleue s'il y a eu réduction. Si le microbe ne se développe bien qu'à la température du sang, température à laquelle le milieu gélatinisé se liquéfie, on additionne ce milieu de 1 0/0 d'agar-agar. Toutes les cultures doivent être faites à l'abri de la lumière, pour éviter la décomposition du ferricyanure.

L'auteur a étudié, à ce point de vue, les micro-organismes les plus divers, des fèces normales et pathologiques, de l'eau de la Néwa, des eaux de Saint-Petersbourg, le bacille de la fièvre typhoïde, le streptococcus pyogenes, le bacille du choléra asiatique. Avec ce dernier, qui ne se cultive bien qu'en milieu alcalin, lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la culture, il se produit, en même temps que le bleu de Prusse, un pigment rouge, soluble dans l'alcool amylique, qui semble analogue à un dérivé du scatol trouvé par Brieger dans des urines pathologiques (*Zeitschr. für physiolog. Chem.* t. 4, p. 414) et étudié au point de vue spectroscopique par Plosz et Krukenberg. (*Ibid.*, 1884, p. 84-89).

Il serait intéressant d'étudier comparativement, au point de vue de la réduction, le bacille du choléra asiatique et le microbe du choléra nostras de Prior et Finkler. D'après l'auteur, le premier seul serait producteur de ptomaïnes. En faisant agir le second sur 500 grammes de syntonine, il n'a pu trouver de ptomaïnes, bien qu'il y eût liquéfaction et peptonisation de toute la masse; ce microbe se développe bien même à l'abri de l'air, tandis que le *comma-bacillus* a besoin d'oxygène, et que, d'après Schottelius, si on mélange des déjections de cholériques avec 10 fois le poids de bouillon, au bout de 24 heures, on ne trouve presque que ce microbe à la surface du liquide. Si donc ce *comma-bacillus* se développe bien dans l'intestin des cholériques, c'est qu'il a des propriétés réductrices énergiques, qu'il exerce aux dépens du milieu environnant, pour produire des ptomaïnes. De fait, ces ptomaïnes

ont été rencontrées par divers auteurs dans les déjections et les urines de cholériques (Pouchet, Villers), fait que confirme l'intoxication qui accompagne l'infection dans la marche du choléra.

Se fondant sur ces considérations, l'auteur préconise l'introduction dans l'intestin d'oxydants tels que l'eau oxygénée, le permanganate de potassium, etc., pour le traitement du choléra.

A. FB.

Sur l'analyse de l'urine par l'hypobromite de sodium; C. MALERBA (*Gaz. ch. ital.*, t. 15, p. 531). —

On sait que dans la détermination de la teneur en urée de l'urine au moyen des hypobromites, on précipite l'acide urique et la créatinine par l'acétate de plomb et par le chlorure de zinc. En effet, ces deux corps fournissent par l'hypobromite une certaine quantité d'azote, qui vient fausser les résultats. L'auteur a prouvé qu'il en est de même pour l'allantoïne, qui se trouve assez fréquemment dans les urines; cette substance fournit, sous l'action de l'hypobromite de sodium, la moitié de son azote à l'état de gaz. Dans le cas où l'on soupçonne dans une urine la présence d'allantoïne, il est nécessaire d'en déterminer préalablement la quantité pour déduire l'azote correspondant de l'azote total fourni par la décomposition de l'urée.

G. DE B.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 25 MARS 1887.

Présidence de M. SILVA.

Est nommé membre résidant :

M. RAYMOND VOIRY, à l'hôpital Cochin.

Est proposé pour devenir membre non résidant :

M. FRITZ STORCK, directeur de la fabrique d'impression de Smichow, à Prague, présenté par MM. C. SCHÖEN et RISLER.

M. SILVA annonce à la Société la mort de M. PERROT (de Genève), qui fut l'un des membres fondateurs de la Société et son premier archiviste.

Il rappelle les travaux de ce savant, notamment ses recherches importantes sur l'action chimique de l'étincelle d'induction, sur les produits de décomposition de l'alcool et de l'éther par l'étincelle électrique, et les grands services qu'il a rendus à la science et à l'industrie par l'invention du fourneau à gaz qui porte son nom.

M. NAUDIN fait la critique du procédé proposé par M. Roussan pour la désinfection des phlegmes ; il fait remarquer qu'il a étudié lui-même, en 1881, le procédé au chlorure de chaux (*Bull. Soc. chim.*, t. 30, p. 282), et qu'il n'a pu obtenir de rendement aussi élevé.

Dans une note envoyée à la Société, M. KUPFERSCHLAGER fait remarquer, à propos du procédé de M. Weil pour le dosage du gris de zinc, qu'il ne suffit pas d'enlever le fer au moyen d'un aimant : car, s'il y a en outre du cadmium, du charbon ou des matières organiques, ils réduiront le chlorure cuivrique sous l'influence de l'électricité ; par conséquent, la détermination quantitative du zinc sera inexacte, ainsi que celle de son pouvoir réducteur, contrairement à l'opinion émise par M. Millot dans la séance du 25 février.

Ce procédé de dosage du zinc, ainsi que celui de l'hydrogène sulfuré préconisé par M. Weil, étant moins exact que ceux que

l'on connaît déjà, ne doivent pas être introduits dans la pratique des analyses.

M. A. COMBES rappelle qu'il a obtenu l'éther acétylacétylacétique par l'action de l'alcool refroidi sur le composé $C^{12}H^{14}O^6Al^2Cl^6$. En étudiant cette réaction, il a reconnu qu'il se forme :

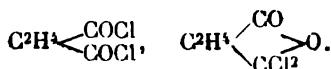
1° De l'éther acétique;

2° De l'éther acétylacétique;

3° Un liquide bouillant entre 120° et 125° dans le vide auquel l'analyse assigne la formule $C^8H^{12}O^4$. La densité de vapeur prise dans l'appareil de Hofmann a été trouvée de 5,90. Ce corps doit être considéré comme l'éther acétylacétylacétique. Cet éther, en présence de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, se dédouble facilement en éthers acétique et acétylacétique ;

4° On obtient enfin un corps solide cristallisé en prismes rouges, fondant à 129° . Il répond à la formule $(C^8H^{11}O^4)^6Al^3$, et semble résulter de la combinaison de 6 molécules d'éther acétylacétylacétique avec 2 atomes d'aluminium.

M. AUGER a fait réagir la benzine sur le chlorure de succinyle en présence de chlorure d'aluminium. Cette réaction lui a fourni deux composés isomères, fusibles, l'un à 90° , l'autre à 134° . Le premier n'est pas attaqué par la potasse caustique ; le second, au contraire, se dissout dans la potasse bouillante en donnant le sel de potassium d'un acide dont l'auteur continue l'étude. Il semble donc, d'après cette réaction, que le chlorure de succinyle serait, comme le chlorure de phtalyle, un mélange des deux chlorures



M. VILLIERS a pu effectuer la recherche qualitative des sulfites en présence des sulfates et des hyposulfites, en utilisant la réaction du chlorure de baryum sur les sulfites alcalins. M. Villiers indique ensuite un procédé de dosage des acides en présence de sels tels que le phosphate de soude, et un dosage de l'acide phosphorique en présence des sels alcalins ; il décrit en même temps un nouveau phosphate mixte de baryte et de soude.

M. TANRET a étudié les produits intermédiaires qui se forment pendant la préparation de la terpine. Le liquide, distillé avec la vapeur d'eau, fournit une huile qui distille, et un résidu goudronneux. L'huile, fractionnée, lui a donné de l'essence de térébenthine, du monohydrate de térébenthène. L'alcool permet de retirer des goudrons deux corps cristallisés isomères, répondant à la formule $C^{20}H^{17}AzO^4$ ($C=6$ $O=8$). Le premier de ces corps fond à

209° et bout à 300°. Son pouvoir rotatoire α_D est de 70°. Le second fond à 114°, bout à 290° ; $\alpha_D = 18^\circ$. Ils ne sont altérés, ni par l'acide sulfurique, ni par la potasse. Ces corps semblent être des acides très faibles ; traités par le saccharate de chaux, ils donnent un dépôt cristallin ayant pour formule $(C^{20}H^{16}CaO^4)^2, 3H^2O^2$. Le chlorure ferrique les colore en rouge ; la couleur passe au violet en présence des acides.

M. TANRET signale en terminant un procédé qu'il a employé dans ces distillations pour éviter les soubresauts. Il a disposé des rondelles de bouchon à la surface du liquide ; leur présence a suffi pour régulariser l'ébullition.

M. MAUMENÉ, revenant sur la question de l'eau de cristallisation des aluns, prétend que le nombre trouvé pour l'eau est trop faible, parce que l'on sèche l'alun sur l'acide sulfurique qui le déshydrate.

MM. de Boissieu, Friedel, Fabre lui opposent un grand nombre d'analyses de divers aluns ou sélénites isomorphes, où les cristaux avaient été simplement séchés sur du papier, et qui ont conduit au chiffre adopté par tout le monde.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 53. — Sur le sucrage des moûts, cidres et poirés, et la fabrication des vins de sucre ; par MM. Daniel KLEIN, professeur suppléant à la Faculté de Marseille, et Émile FRÉCHOU, pharmacien à Nérac, lauréat de la Société d'agriculture.

Macquer, il y a environ un siècle, avait proposé d'ajouter au marc de raisin, séparé du jus par pression, une certaine quantité d'eau sucrée, puis de remettre le tout à fermenter. On a ainsi les vins de seconde cuvée, de troisième cuvée, par procédé, etc. Quand l'eau sucrée est ajoutée aux moûts, on a les vins augmentés, etc. Cette pratique est recommandable et parfaitement admissible, à condition que le bulletin de vente du vin énonce son origine, et qu'il n'y ait pas tromperie sur la qualité de la marchandise vendue. La mère-goutte du vin, c'est-à-dire le jus obtenu, par simple expression, est loin de dissoudre toute la matière extraite de la matière colorante du raisin, et il reste encore dans le fruit des matières utilisables qui sont rejetées avec le marc.

La fabrication des vins de seconde cuvée est donc recomman-

dable en ce qu'elle permet de tirer parti des matières précieuses renfermées dans le marc et permet, dans les années de faible production, de suppléer à la mauvaise récolte. On peut de même améliorer les récoltes trop faibles en degré alcoolique.

Au commencement du premier Empire, Chaptal préconisa cette pratique, mais elle ne paraît pas jusqu'à nos jours avoir eu beaucoup de succès : les vins de sucre ne se conservent pas toujours. Ils se conservent quelquefois, disent les spécialistes, et sont sujets à des altérations : acescence, pousse, qui ont conduit à faire délaisser cette méthode.

C'est que le saccharose n'est pas directement fermentescible. Aussi quand on examine un vin de deuxième cuvée (ou vin de sucre, vin augmenté, par procédé, etc.), on trouve qu'il renferme toujours une petite quantité, 2 à 3 0/0 de sucre qui n'a pas fermenté et qui n'a subi d'autre modification que l'inversion. Ce sucre fermente quand la température s'élève, et donne lieu en même temps à des fermentations secondaires, à l'acescence notamment; aussi le vin ne tarde-t-il pas à s'altérer, et est-il très difficile de le conserver d'une récolte à l'autre.

Détermination de la quantité de sucre à ajouter à une récolte ou à un marc pour obtenir un degré alcoolique.

Étant donné une récolte ou un marc, la première chose à faire est de déterminer la proportion moyenne de sucre qu'ils renferment, afin d'en déduire la proportion d'alcool qu'ils fourniront.

La détermination de la richesse moyenne en sucre d'une récolte est très délicate. La teneur en sucre d'une récolte est essentiellement variable.

Les diverses variétés de raisin ne mûrissent pas simultanément: il arrive souvent qu'une partie de la récolte est à l'état de verjus, alors que les portions les plus favorisées sont flétries, et que les grains se détachent par suite de la pourriture.

Ajoutons, en outre, diverses pratiques, telles que celle qui consiste à étuver les raisins mûrs afin d'aviver la coloration du moût. On voit que les causes d'erreur que l'on peut commettre dans l'appréciation de la richesse en sucre d'une vendange sont très nombreuses. Les erreurs sont particulièrement très fréquentes pour les diverses variétés de raisin noir. La coloration des raisins incomplètement mûris occasionne de nombreuses erreurs, et fait croire à la maturité de récoltes encore en partie vertes.

La teneur en sucre d'une vendange s'apprécie à l'aide de la liqueur de Fehling, ou tartrate cupropotassique : c'est là une opération sur laquelle nous n'insisterons pas, et que nous conseillons aux agriculteurs de faire exécuter par quelqu'un de compétent : il n'est pas un pharmacien qui ne soit capable d'exécuter ce dosage en quelques instants avec précision.

Avec le marc de raisin on peut avoir deux opérations à exécuter, ainsi qu'avec les mûts partiellement fermentés ou en cours de fermentation.

On distille avec de l'eau un poids déterminé de marc, et on soumet le produit à la distillation fractionnée, en en recueillant une fraction déterminée. Cette distillation fractionnée s'effectue sans difficulté à l'aide d'un appareil à boules. On prend le degré alcoolique du liquide ainsi obtenu, et ce degré multiplié par le nombre qui exprime le rapport de la partie recueillie au volume total du liquide donne le degré alcoolique du marc.

Dans le liquide restant après distillation, liquide ramené au volume primitif, on dose le sucre à l'aide de la liqueur de Fehling ; on a ainsi les éléments nécessaires pour la richesse alcoolique qu'aura le vin obtenu à l'aide du mût ou du marc mis en expérience.

Le sucre de raisin est un mélange de glucose dextrogyre et interverti, directement fermentescible. 100 grammes de saccharose donnent, par interversion, 105^{gr},26 de sucre interverti. Ces quantités de sucre donnent par fermentation 51^{gr},11 d'alcool, ce qui, transformé en volume $\frac{51.11}{0.7948}$, représente 64^{cc},3, c'est-à-dire 64^{cc},3 alcooliques.

Le phénomène de la fermentation n'est guère susceptible d'un calcul, l'équation de la transformation du sucre en alcool étant des plus complexes. Nous rappellerons que 100 grammes de sucre de canne donnent 105^{gr},26 de sucre interverti. Ces quantités de sucre donnent de plus de très petites quantités d'alcool butylique et de glycol propylique.

Alcool.....	51,11 ^{gr}
CO ² libre.....	48,889
CO ² fixé.....	0,628
Glycérine.....	3,53
Acide succinique.....	0,674
Cellulose, gravier.....	1,053
Eau fixée.....	0,246

A l'exception de l'alcool, ces nombres, qui ont été établis par M. Pasteur, ne représentent que des moyennes, la proportion d'alcool est, elle, à peu près invariable.

D'après l'équation $C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^4H^8O^2 + 4CO^2$, 1^{kg},800 de sucre interverti devraient donner 960 grammes d'alcool, un litre d'alcool devrait être donné par 1^{kg},635 de sucre. Dans la pratique, il n'en est pas ainsi, il faut 1^{kg},900 de sucre interverti ou 1^{kg},8 de saccharose. L'expérience démontre que pour que du vin se conserve une année, il faut qu'il marque au moins 7° alcooliques, et qu'il ait 20 0/0 d'extrait sec. La condition de l'extrait sec se réalise assez aisément, à moins de récoltes exceptionnellement mauvaises. Il reste, en effet, dans la grappe et dans la rafle, une notable quantité de crème de tartre et de divers produits.

Lorsqu'on ajoute à du moût trop pauvre les quantités de saccharose nécessaire à produire la conservation du vin, on observe les faits suivants :

1° Une fermentation brusque et tumultueuse, dont la durée varie de quatre à six jours, avec tendance manifeste à l'acescence et à toutes les fermentations secondaires ;

2° Une production d'alcool bien inférieure aux prévisions.

Un vin ainsi produit, quelle que soit d'ailleurs sa richesse alcoolique, est toujours d'une conservation difficile.

A quelle cause attribuer ces résultats ? Est-ce aux difficultés de la méthode employée, ou bien à l'impossibilité matérielle d'obtenir les fermentations saines, qui résultent d'un moût suffisamment mûri ?

Cette question d'une extrême importance pour la viticulture est devenue le but de nos recherches. Nous croyons pouvoir affirmer qu'elle est avantageusement résolue, ainsi qu'on en pourra juger par les essais auxquels nous nous sommes livrés et les résultats qui en ont été la conséquence.

Nous avons reconnu que pour obtenir des fermentations droites, il suffit d'imiter le procédé de la nature, et d'employer du sucre de canne préalablement interverti : on a alors des fermentations calmes et régulières, la presque totalité du sucre fermente, et il ne reste pas dans la liqueur cette petite quantité de sucre inverti mélangée d'un peu de saccharose, qui, lorsque la température s'élève, donne lieu à des fermentations intempestives, et favorise les fermentations secondaires.

Nous avons fait un grand nombre d'essais dont nous allons décrire une partie.

1° Pour le premier de ces essais, nous avons introduit dans deux

flacons, A et B, 500 grammes d'eau contenant une même quantité de sucre, un même poids de levure, d'acide tartrique, et des éléments nécessaires à la fermentation. Nous avons eu le soin d'intervertir préalablement le sucre renfermé dans le flacon A. Au bout de quinze jours, la fermentation était terminée. Nous avons alors constaté les faits suivants : le liquide du flacon A était limpide et d'une forte odeur aromatique ; le degré alcoolique s'élevait à 5°,80 ; le flacon B, au contraire, exhalait une forte odeur de vinaigre et de fermentation lactique.

La quantité d'alcool était de 3°,70.

2° Dans deux flacons, C et D, nous avons introduit, le 3 septembre 1885, en nous conformant le plus possible à la pratique suivie par nos agriculteurs, 500 grammes de moût de Noah (vigne américaine), additionnés d'une même quantité de sucre. Le sucre du flacon C avait subi l'inversion. Ces liquides examinés le 20 septembre ont donné les résultats ci-après : flacon C, liquide clair, d'une odeur fraîche de vin, degré alcoolique 8°,30 ; flacon D, liquide trouble, odeur acétique, degré alcoolique, 5°.

Une expérience faite avec du moût de côr rouge a donné des résultats identiques.

Ces faits, et d'autres analogues démontrent que les résultats défectueux obtenus, tenaient à la méthode suivie, et qu'il est relativement facile d'obtenir avec une quantité d'alcool voisine de la théorie des fermentations droites : il suffit pour cela d'imiter le procédé de la nature et de soumettre à la fermentation du sucre interverti.

Le mode opératoire appliqué à l'inversion du sucre ne souffre aucune difficulté pratique : cette opération est beaucoup plus facile qu'on ne se l'imagine généralement ; les raffineurs et fabricants de sucre ne le savent que trop.

On dissout, comme il est d'usage, dans l'eau bouillante le sucre destiné à l'amélioration du moût ; on prend la précaution d'additionner cette eau d'une certaine quantité d'acide tartrique ou sulfurique ; une ébullition de quelques instants suffit pour intervertir le sucre.

Nous avons recherché avec le plus grand soin quelles sont les quantités d'acide nécessaires à cette transformation, et nous avons pu constater qu'elles sont bien inférieures à celles admises généralement, 1 0/0 d'acide sulfurique par exemple.

Pour cet acide, nous avons pu vérifier les nombres suivants déjà connus avant nos recherches.

Une dose de 2/1000 d'acide sulfurique suffit pour intervertir

complètement une solution à parties égales de sucre et d'eau au bout de quelques minutes d'ébullition. Il s'agit, bien entendu, de sucre pur : si on prend des sucres de qualité inférieure, il est nécessaire de saturer préalablement les matières minérales existant à l'état d'impuretés, et ce sont les acides déplacés par l'acide sulfurique, qui agissent pour intervertir.

L'acide sulfurique doit être pur, exempt de plomb et d'arsenic ; le commerce le livre à cet état à bas prix. On opère dans des vases en cuivre, et un simple matériel de ferme permet de traiter en une journée plusieurs centaines de kilogrammes de sucre.

L'acide sulfurique présentant des dangers entre des mains inexpérimentées, et exigeant ensuite une deuxième opération, la saturation par le carbonate de chaux, nous avons songé à obtenir l'interversion par l'acide tartrique, malgré le prix plus élevé de cet acide.

Ceci nous a conduit à étudier diverses méthodes d'interversion.

1° *Essais avec l'acide tartrique.*

A. — Sucre, 50 grammes ; eau, 50 grammes.

Acide tartrique.....	1 0/0	2 0/0	0,5 0/0	0,3 0/0 du sucre.
Sucre transformé ou sucre interverti.....	50	50	48	46

La durée de l'ébullition a été de vingt-cinq minutes pour les deux dernières doses d'acide tartrique, d'un quart d'heure pour les deux premières.

B. — Sucre, 50 grammes ; eau, 50 grammes.

Acide tartrique.....	1 0/0 de la proportion de sucre, soit 0 ^{gr} , 5.
Sucre interverti.....	41 après 5 minutes d'ébullition.

On voit donc que sur 50 grammes de sucre, il y en a 46 transformés en sucre interverti par l'ébullition d'un sirop à portions égales avec trois millièmes d'acide tartrique.

Il est connu que la levure de bière chauffée à 50° avec une liqueur sucrée produit l'interversion ; nous avons fait quelques essais dans ce sens, sans prendre sur nous de recommander ce procédé.

Nous n'avons pas fait d'essais sur l'action postérieure que la levure exercerait sur la fermentation, et comme il s'agit ici des levures commerciales rarement pures, on risque d'introduire dans les moûts des ferments étrangers.

Premier essai avec la levure. Température, 50°.

Eau..... 50^{gr} Sucre..... 50^{gr}

Levure : dose donnée par rapport au sucre (levure séchée à 100°).

Levure..... 3 0/0 2 0/0 1 0/0 0,5 0/0

Chauffe.	Sucre transformé.			
	3 ^{gr}	2 ^{gr}	1 ^{gr}	0,5 ^{gr}
1 heure.....	31,6	27,3	13	6,9
2 heures.....	42	38	19,5	11,2
3 heures.....	48,2	43,8	25,5	14,3

Deuxième essai avec la levure. Température, 70°.

Levure sèche. 3 0/0 2 0/0 1 0/0 0,5 0/0 0,25 0/0 plus 0,2 d'acide
tartrique.

Chauffe.	Sucre transformé.				
	3 ^{gr}	2 ^{gr}	1 ^{gr}	0,5 ^{gr}	0,25 ^{gr}
1 heure.....	49,9	45,3	30,2	14,1	12 ^{gr}
2 heures.....	49,9	46,6	32,7	14,9	12,3
3 heures.....	"	46,9	32,9	15,1	20,3

2° Essais avec le jus de raisin.

On chauffe pendant trois heures à 50°, 50 centimètres cubes de jus de raisin contenant 8,3 0/0 de sucre de raisin avec

Durée de la chauffe, 2 heures.

Levure sèche..... 1 0/0 2 0/0 3 0/0
Sucre trouvé après..... 8,2 8,3 8,4

La dose de sucre était donc restée la même à peu près.

3° Essai avec le jus de raisin, la levure et le sucre.

Enfin, nous avons fait un dernier essai d'inversion en employant comme dissolvant du moût de raisin, et comme agent intervertissant, la levure de bière.

Jus de raisin..... 50^{cc} Sucre de canne..... 50^{gr}

Durée de la chauffe, 3 heures à 50°.

Levure..... 1 0/0 2 0/0 3 0/0
Saccharose intervertie..... 45,5 50 51,6

On voit donc que l'intervention de la saccharose est une opération qui ne présente aucune difficulté, et qui n'exige pas les pro-

portions exagérées d'acide (1 0/0 dont parlent les traités élémentaires pour les acides sulfurique et chlorhydrique).

Tous les acides sont aptes à produire l'inversion, sauf l'acide acétique ; il n'intervertit pas la saccharose pure, et si on a constaté des phénomènes d'inversion avec des sucres appartenant aux types inférieurs, c'est qu'il y avait eu déplacement par l'acide acétique des acides organiques contenus dans la matière à l'état de sels alcalins pour la plupart.

La présence de l'acide tartrique dans les moûts est absolument sans inconvénient. Sa dose, en admettant l'addition de 10 0/0 de sucre, proportion déjà très forte, et l'emploi de 0,5 0/0 d'acide, par rapport au sucre employé s'élève au maximum à 5 décigrammes par litre.

Quand on emploie l'acide sulfurique, il faut neutraliser l'excès d'acide : on ajoute alors à la solution chaude une quantité de carbonate de chaux pulvérulent (blanc d'Espagne) égale à la quantité d'acide sulfurique employée, la quantité de sulfate de chaux ainsi introduite dans le vin est insignifiante.

En effet, la loi permet l'addition de 20 kilogrammes de sucre pour 3 hectolitres de moût ; et pour vin de marc, 50 kilogrammes pour la même quantité, ce cas même est assez rare.

Cela correspond à peu près à 60 grammes d'acide sulfurique monohydraté par hectolitre de vin de marc ; à 80 grammes de sulfate de chaux, c'est-à-dire à 0^{gr},81 par litre, dose parfaitement admissible, la loi tolérant jusqu'à 2 grammes.

Il est bon, quand le moût est pauvre, et qu'on emploie l'interversion par l'acide tartrique, d'augmenter la dose de l'acide et d'ajouter au besoin du tanin ; ceci favorise la conservation du vin comme nous l'avons dit plus haut.

Nous rappellerons de nouveau en terminant que, d'après les travaux de M. Berthelot, il est reconnu que la saccharose ne subit la fermentation alcoolique en présence des *saccharomyces cerevisiæ*, qu'après avoir subi l'interversion sous l'influence de certains éléments de la levure, et que le sucre interverti fermente directement ; il ne s'agit dans cette note que d'appliquer ces notions à la pratique vinicole.

Sur la dénaturation du sucre.

L'interversion du sucre destiné au sucrage des moûts se trouve être le meilleur procédé de dénaturation de cette substance.

En effet, le sucre destiné à cet usage est dégrevé d'une partie

des droits, et il importe, au point de vue fiscal, qu'on le rende impropres à tout autre usage que celui en vue duquel on l'a dégrevé.

Jusqu'à présent, la dénaturation s'opérait pour les petites quantités (au-dessous de 100 kilogrammes) en fondant le sucre avec son poids de raisin. Pour les grandes quantités, les employés de l'administration des contributions indirectes doivent assister eux-mêmes à l'introduction du sucre dans les cuves ; cela aboutit à une impossibilité pratique ; aussi les employés sont-ils obligés de s'en rapporter à la bonne foi des propriétaires, d'où facilité de fraude possible pour les sucres dégrevés : même au prix d'un surmenage excessif, ils ne pourraient faire leur service.

On éviterait tous ces inconvénients en dénaturant à l'avenir le sucre par l'interversion. Cette opération pourrait se faire dans deux ou trois localités par département par très grandes quantités à la fois, suivant l'une des méthodes ci-dessus exposées. Nous publierons prochainement un guide pratique sur le *modus faciendi* opératoire. Comme le précédent mémoire est destiné à être lu par des chimistes de profession, nous nous abstenons d'entrer dans certains détails qui paraîtraient puérils aux gens du métier, et qui seront à leur place dans un opuscule destiné aux agriculteurs ou aux employés des finances.

On peut intervertir le sucre par quantités en quelque sorte illimitées ; le sirop concentré de sucre interverti peut se conserver aisément deux semaines ; l'appréciation de sa nature est des plus faciles, et tout se résume pour l'administration dans la surveillance des agents qui opèrent l'interversion et celle du local où elle se pratique, c'est-à-dire dans une opération très aisée.

Le kilogramme d'acide sulfurique chimiquement pur est vendu 1 fr. 25, le kilogramme d'acide tartrique convenable pour cette opération est vendu de 5 à 7 francs suivant les cours. Les frais pourraient être couverts par une somme très minime qu'auraient à payer les propriétaires profitant du dégrèvement.

Le sucre est ainsi complètement dénaturé : jusqu'à présent on n'a pu transformer le sucre interverti en saccharose ; il est dénaturé de telle manière qu'il ne peut guère être employé qu'à la production de l'alcool, c'est-à-dire à l'usage pour lequel on l'a dégrevé des droits..

Pour les cidres et les poirés, la quantité dégrevée est fixée à 10 kilogrammes par 5 hectolitres, et la détaxe uniformément à 20 francs par 100 kilogrammes de sucre.

Maumené, dans son ouvrage intitulé *Travail des vins, ouvrage*

où l'on trouve tant de détails si curieux, a signalé l'intérêt qu'il y aurait à employer pour le sucrage des vins le sucre interverti, mais il ne décrit pas de procédé d'inversion et propose d'extraire le sucre interverti des fruits : du raisin, par exemple, c'est impraticable aujourd'hui. Nous reviendrons sur tout cela, ainsi que sur d'autres points de la chimie des vins, dans un mémoire *in extenso*.

N° 54. — Sur l'isodulcite ; par M. BOHUSLAW RAYMAN.

Il y aurait un certain intérêt, parlant des alcools plurivalents, d'établir pas à pas des transformations qui nous éclaireraient sur la constitution des matières sucrées. Nous connaissons un alcool normal quadrivalent, l'*érythrite* ; par contre, nous ne connaissons aucun alcool quintivalent qui possède une chaîne saturée. La *quercite* présente ou bien une double liaison, ou une chaîne fermée, puisque sa formule moléculaire est $C^6H^{12}O^5$; l'alcool quintivalent saturé correspondant serait $C^6H^{14}O^5$.

La quercite donne fortement la réaction de l'iodoforme, ainsi que je l'ai observé. Aucun sucre ne lui ressemble en cela (1).

Ainsi que l'ont fait voir MM. Prunier et Homann, la quercite fournit facilement un pentacétate et est donc un alcool quintivalent. S'il y avait une double liaison entre 2 atomes de carbone, il faudrait qu'il y eut un groupe $CH^2 = C - OH$ qui, au moins, dans certaines conditions, devrait se transformer en $CH^2 - CO$ (ERLENMEYER, *D. chem. Ges.*, t. 13, p. 309).

Si l'on traite la quercite en solution aqueuse concentrée, d'après les indications de M. E. Fischer, par l'acétate de phénylhydrazine, dans les proportions les plus variées, on ne voit pas se produire une trace d'une combinaison caractéristique.

De plus, la quercite est très stable vis-à-vis des acides chlorhydrique et bromhydrique ; elle se transforme facilement en dérivés de la benzine. Il y a lieu très probablement de lui attribuer la formule $CH^2 \begin{matrix} \text{CHOH} - \text{CHOH} \\ \text{CHOH} - \text{CHOH} \end{matrix} \text{CHOH}$, que M. Kanonikow a proposée de son côté, en se fondant sur des considérations optiques.

Lorsqu'on passe aux alcools sexvalents, on est, avant tout, frappé de l'isomérisie particulière de la mannite et de la dulcite. Leur manière d'être est tout à fait analogue, et certains de leurs dérivés paraissent même être identiques. Leur isomérisie ne doit s'expliquer qu'en considérant les formules dans l'espace, de même

(1) La faible réaction d'iodoforme que l'on observe pour quelques sucres doit certainement être attribuée à la formation de l'acide lactique.

que celles de l'acide saccharique et de l'acide mucique, des acides gluconique et galactonique, du dextrose et du galactose. Peut-être même ne serait-ce pas trop se hasarder que de classer toutes ces substances en deux groupes indiquant chacun des relations de dérivation.

Dans le groupe de la mannite, l'*isodulcité* est particulièrement remarquable; c'est le seul sucre $C^6H^{14}O^6$ qui ait un pouvoir rotatoire notable et qui réduise la liqueur cupropotassique.

J'ai entrepris d'étudier ce sucre d'une manière plus complète, et j'ai trouvé que l'*isodulcité* se comporte d'une manière très analogue au dextrose; que l'acide chlorhydrique le décompose énergiquement, comme il fait pour l'arabinose; que c'est un alcool quadri-valent; bref, qu'il faut la ranger dans un groupe nouveau, celui des glucoses correspondant aux alcools quintivalents.

Au moment où j'avais livré à l'impression (*Société royale bohémienne des Sciences de Prague*) mon travail sur ce sujet, parut le beau mémoire de M. Kiliani, qui me convainquit immédiatement que l'*isodulcité* est un homologue de l'arabinose; cela ressortait des faits observés par moi.

Je demande la permission à la Société de lui résumer les résultats que j'ai obtenus. L'*isodulcité* a été étudiée par des chimistes distingués (1); mais ces savants n'ont eu à leur disposition que peu de matière. J'ai préparé une grande quantité d'*isodulcité* d'après le procédé de M. Ch. Kruis, en me servant des résidus de la fabrication du bois jaune. Si l'on fait bouillir la masse brune connue sous le nom de *resina quercitri* (que l'on peut avoir à 16 francs les 100 kilogrammes), dans des vases de cuivre avec de l'acide sulfurique à 10 0/0, si l'on exprime et que l'on neutralise avec le carbonate de baryum (on ne peut pas employer le carbonate de calcium, parce que le sucre dissout très notablement le sulfate de chaux et gêne alors la cristallisation); si l'on évapore à consistance sirupeuse, on obtient de beaux et gros cristaux d'*isodulcité*. Le rendement est de 8 à 10 0/0 de la résine employée.

L'*isodulcité* ainsi obtenue a été décrite au point de vue cristallographique par M. le professeur Ch. Urba (*Sitzungsberichte der Wiener Akad.*, 1^{er} juin 1878). Les angles trouvés sont entièrement

(1) RIGAUD, *Liebig's Annalen*, t. 90, p. 283. — HLASIWETZ et PFAUNDLER, *Ibid.*, t. 127, p. 362. — GALLATLY, SCHUTZENBERGER et BERTÈCHE, *Bull. Soc. chim.*, t. 10, p. 179, 1868. — LIEBERMANN et HÖRMANN, *Deutsche chem. Ges.*, t. 11, p. 952. — BEREND, *Ibid.*, t. 11, p. 1353. — KRUIS, *Sitzungsb. der böhm. Gesell.*, 1878. — WILL, *Deutsch. chem. Ges.*, t. 18, p. 1316, et t. 20, p. 237 — SCHMID, *Ibid.*, t. 10, p. 1734.

d'accord avec ceux donnés par les anciennes mesures de H. Hirschwald et celles plus récentes de M. Websky faites sur le sucre de naringine.

Le point de fusion a été pris avec 12 grammes environ de substance et trouvé à $90^{\circ},9$. Si on chauffe plus haut, la matière perd 1 molécule d'eau, brunit à 130° et se décompose. Si on laisse refroidir lentement le sucre fondu en grande masse, il donne une fluorescence d'un vert foncé.

L'analyse a donné

			Théorie $C^6H^{14}O^6$.
C	39.48	39.53	39.56
H	—	8.00	7.69
O	—	—	52.75

Après sept heures de dessiccation à $100-105^{\circ}$, 1^{re} , 7416 du sucre a perdu 0,1641 d'eau, soit 9,42 0/0; à 110° , la perte s'est élevée à 10,84 0/0. A une perte de H^2O sur $C^6H^{14}O^6$, correspond le nombre 9,88 0/0; une décomposition plus avancée est donc déjà sensible.

Deshydraté, il reste souvent longtemps sans cristalliser, après qu'on l'a additionné d'eau; d'autres fois, il cristallise rapidement.

Densité déterminée dans le pétrole :

Pour l'isodulcite	$D_4^{20} = 1.4708$
Pour la mannite.....	1.486
Pour la dulcite.....	1.466

Densité de ses solutions aqueuses :

0,8874 dans 100 d'eau	$D_4^{20} = 1.0048$
5,6194 "	1.0176
15,5446 "	1.0430
30,2037 "	1.0862
40,3128 "	1.11759

Le pouvoir rotatoire a été déterminé avec un grand appareil à pénombre de Lippich; les nombres sont les moyennes de plusieurs observations faites par deux personnes différentes :

1° 20^{re} , 1714 de sucre dans 50 centimètres cubes d'eau à 18° , tube = 200 millimètres, lumière du sodium; la valeur moyenne de l'angle est $+6^{\circ},95$; d'où $[\alpha]_D = +8^{\circ},61$;

2° 30^{re} , 2087 dissous dans 78^{cc} , 4163 d'eau à 20° . Déviation moyenne $+5^{\circ},205$. $[\alpha]_D = +8^{\circ},61$.

Liebermann et Hörmann ont donné, d'après l'échelle de Soleil-Ventzke, $[\alpha]_D = 8^{\circ},07$; Berend, $8^{\circ},04$; Kruis, $8^{\circ},45$; Will, $8^{\circ},2$.

Le pouvoir réducteur a été déterminé avec la liqueur de Fehling, suivant la méthode d'Allihn. On a trouvé que, comme pour le dextrose, il dépend de la concentration. Je donnerai plus tard les détails. Pour le moment, j'indiquerai seulement que $0^{\text{sr}},6439$ d'isodulcité ayant été dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, 25 centimètres cubes $= 0^{\text{sr}},16097$ ont réduit $0^{\text{sr}},2936$ de cuivre; et que $0^{\text{sr}},8874$ ayant été dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, 25 centimètres cubes $= 0^{\text{sr}},22185$ ont réduit $0^{\text{sr}},3954$ de cuivre.

Une solution ammoniacale d'argent est réduite immédiatement avec production d'un miroir. Les solutions de glycérine, d'érythryte, de quercite et de mannite (1) donnent aussi un miroir d'argent quand elles sont en solution concentrée et que l'ammoniaque n'est pas en trop grand excès.

Le réactif de Knapp est réduit avec dépôt de mercure. Une solution alcaline d'acide picrique donne de l'acide picramique rouge. Une solution alcaline d'indigo est décolorée, les sels d'or et de bismuth sont réduits; le ferricyanure de potassium alcalin est décoloré. Le réactif de Schiff (solution décolorée de fuchsine) n'est point modifié.

La réaction de l'iode et de la potasse fournit extrêmement peu d'iodoforme, à peu près autant que pour le dextrose. Pour la quercite, la réaction est très énergique.

Réaction avec les phénols. — Elle se colore en violet bleuâtre avec l' α -naphтол et l'acide sulfurique concentré; après addition d'eau, il se forme un précipité vert sale. Avec le thymol, il se produit une zone rouge cramoisi, qui brunit rapidement. Le dextrose se comporte d'une manière fort analogue; la mannite et la quercite sont tout à fait sans action sur les phénols.

Les diphénols donnent également des réactions. Avec les agents déshydratants, il se produit des colorations rouges que l'eau précipite. La résorcine la donne immédiatement. Le dextrose se comporte comme l'isodulcité; mais non la mannite et la quercite.

Dans des conditions semblables, les aldéhydephénols donnent aussi des réactions analogues.

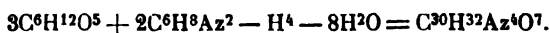
Réaction de la phénylhydrazine. — Si l'on ajoute à une solution aqueuse concentrée d'isodulcité (au $1/5^{\circ}$) de l'acétate de phénylhydrazine (c'est-à-dire du chlorhydrate de phénylhydrazine mélangé d'acétate de sodium), et si l'on chauffe au bain-marie, on voit se produire un épais précipité, peu soluble dans l'eau, très soluble

(1) Voir HIRZEL, *Liebig's Annalen*, t. 121, p. 54.

dans l'alcool. Cette propriété seule suffit à le purifier. Il reste longtemps dans le dessiccateur sans se sécher et devient peu à peu brun, ce qui explique les différences de l'analyse :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.	
					$C^{30}H^{32}Az^4O^7$.	$C^{30}H^{32}Az^4O^7$.
C.....	64.13	64.32	—	—	64.52	64.28
H.....	5.8	5.4	—	—	5.38	5.71
Az.....	—	—	10.16	10.13	10.03	10.00
O.....	—	—	—	—	20.07	20.00

La substance cristallisée en aiguilles microscopiques, fondant à 171°, se décomposant à une température plus élevée, est l'*isodulcane* $C^{30}H^{32}Az^4O^7$; elle s'est formée suivant l'équation :



Ses solutions colorent la peau en jaune.

La quercite ne réagit sur la phénylhydrazine dans aucune circonstance. La mannite donne un peu d'une huile rouge dont le poids ne répond pas à celui du sucre employé et qui n'a pas pu être obtenue à l'état de pureté. Il serait possible que cette combinaison fût due à la présence d'un sucre mêlé à la mannite.

Hydroxyles alcooliques de l'isodulcane. — L'analogie avec la quercite et autres sucres pareils ne me permettait pas de compter sur la formation d'éthers caractéristiques de l'isodulcane. Je n'ai eu confiance qu'en l'acide benzoïque et à son pouvoir de cristallisation.

Éther benzoïque. — On a chauffé en diverses proportions l'isodulcane sèche avec de l'acide benzoïque, avec son anhydride et avec son chlorure. Il ne se produisit que des substances noires, surtout avec le chlorure, ce qui se comprendra aisément quand il aura été question de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'isodulcane.

C'est à ce moment que parut le travail, riche en résultats, de M. E. Baumann (*Berichte der Deutsch chem. Ges.*, t. 10, p. 3218). D'après la méthode indiquée par ce savant, j'ai agité la solution de 5 grammes d'isodulcane dans 230 centimètres cubes d'une solution à 10 0/0 de soude, avec 30 grammes de chlorure de benzoyle, en refroidissant de temps à autre.

Il se sépara des gouttes huileuses, qui se solidifièrent bientôt. La substance renferme du chlorure de benzoyle et doit en être débarrassée en chauffant doucement. Cristallisée dans l'alcool,

elle renferme 5 0/0 de chlorure de sodium que l'on n'a pas pu lui enlever.

	Théorie $C^6H^{11}(C^2H^3O)^2O^6$.	I.	II.	Théorie $C^6H^{10}(C^2H^3O)^2O^6$.
C.....	65.59	66.3	66.2	68.22
H.....	5.26	5.3	5.3	5.02
O.....	29.15	28.4	28.5	26.76

La substance cristallisée est donc un mélange de *tri-* et de *tétra-benzoylisodulcité*, dérivé correspondant à la formule $C^6H^{14}O^6$, parce qu'il s'est formé en solution aqueuse.

Éther acétique. — L'acide acétique cristallisable ne paraît pas réagir sur l'isodulcité. C'est seulement par l'action de l'anhydride acétique à 120° (1 p. d'isodulcité et 4 p. d'anhydride) qu'on a obtenu le *monoacétate d'isodulcité* $C^6H^{14}O^5.C^2H^3O$, sous la forme d'une résine ressemblant au succin.

	Trouvé.	Théorie $C^6H^{11}(C^2H^3O)O^5$.
C.....	46.77	46.61
H.....	6.95	6.78
O.....	—	46.61

Quoique l'éther de saturation maxima fût le seul qui m'importât, j'ai obtenu encore (de 1 p. de sucre et 5 p. d'anhydride à 140°) un mélange de *diacétate* et de *triacétate*, ce dernier en quantité prépondérante.

Ce mélange aussi est une masse résineuse qui durcit dans l'air sec.

	Trouvé.	Théorie.	
		$C^6H^{10}(C^2H^3O)^2O^5$.	$C^6H^9(C^2H^3O)^2O^5$.
C.....	49.4	48.39	49.65
H.....	6.24	6.45	6.20
O.....	—	45.16	44.14

Pour obtenir l'éther maximum, j'ai chauffé le sucre avec un mélange d'anhydride et de chlorure acétique, ou d'anhydride et de chlorure de zinc. Je n'ai obtenu que des substances noires. M. Franchimont avait eu de très bons résultats avec la mannite en présence du chlorure de zinc. J'ai alors chauffé l'isodulcité (1 p.) avec de l'anhydride acétique (10 p.) et avec l'acétate de sodium anhydre (1 p.), pendant huit heures, à 140°. Le produit, précipité par l'eau, agité avec une solution de carbonate de potassium, a été repris par l'éther, et la solution étherée filtrée. L'éther formé est résineux. D'après l'analyse, c'est un tétracétate d'isodulcité.

	Trouvé.	Théorie $C^6H^8(C^2H^3O)^4O^5$.
C.....	50.7	50.60
H.....	6.1	6.02
O.....	—	43.38

M. Kruis a aussi obtenu un éther analogue. Le pentacétate exigeraient $C=48.98$, et l'hexacétate $C=49.77$. Ces différences se montreraient dans l'analyse.

Si l'on se rappelle que la quercite donne l'éther de saturation maximum avec quatre fois son poids d'anhydride acétique à 120° ; qu'elle réagit facilement sur le chlorure d'acétyle et fournit aussi un pentacétate; que la mannite donne sans difficulté l'hexacétate, on est forcé d'admettre l'existence dans l'isodulcité d'un groupe d'éléments qui empêche la combinaison avec la molécule du groupe électro-négatif acétyle (1).

Le monoacétate déjà se dérive de la formule $C^6H^{12}O^5$; l'isodulcité ne contient que 4 hydroxyles alcooliques.

Action des acides minéraux. — L'isodulcité se dissout sans altération dans l'acide sulfurique. L'acide azotique l'oxyde énergiquement; je publierai bientôt les résultats trouvés dans cette oxydation. Avec le mélange des acides azotique et sulfurique, on obtient un nitrate qui est très instable. Il faut pulvériser la substance dans un mélange réfrigérant, pétrir sous l'eau glacée la masse qui se sépare bientôt de la solution; sans quoi elle se décompose immédiatement sous l'eau en émettant avec violence des vapeurs nitreuses. C'est un triazotate $C^6H^9(AzO^3)^3O^5$.

	Rayman.	Hlasiwetz et Pfaundler.	Théorie $C^6H^9(AzO^3)^3O^5$.
C.....	24.04	24.41	24.08
H.....	3.13	3.05	3.01
Az.....	14.6	14.21	14.05
O.....	—	—	58.86

MM. Hlasiwetz et Pfaundler ont pu dissoudre la combinaison dans l'alcool et la précipiter par l'eau pour la purifier. Avec l'eau, je n'ai eu qu'un trouble laiteux; par évaporation, il est déposé des croûtes vitreuses transparentes. L'eau renfermait de l'acide azotique.

Les croûtes ont donné à l'analyse :

C.....	28.7	—
H.....	3.46	—
Az.....	—	8.14
O.....	—	59.70

(1) On trouve quelque chose d'analogue dans ce fait que l'alcool éthylique est facilement transformé en chlorure d'éthyle par l'acide chlorhydrique, tandis que la chlorhydrine du glycol (alcool monochloré) n'est atteinte que dans des conditions particulières.

D'après ces analyses, une partie de l'azote aurait été remplacée par de l'oxygène. L'eau décompose donc le trinitrate.

Pour comparer les produits, j'ai fait préparer de l'*hexanitrate de mannite*. La préparation se fait très bien par la méthode de Sokolow. Le produit est stable et ne se décompose pas comme celui de l'isodulcité. La différence est grande aussi pour la décomposition instantanée; tandis que la mannite hexanitrique détone violemment, le nitrate d'isodulcité ne se décompose que faiblement par le choc.

Si l'on chauffe l'isodulcité au bain d'eau salée avec de l'acide chlorhydrique étendu, il se produit immédiatement des substances humiques, de l'acide formique et un acide non volatil réduisant les sels d'argent, dont la nature n'a pas encore pu être établie. On n'a pas trouvé d'acide lévulique dans le produit, quoiqu'on ait opéré suivant les indications de Tollens, Conrad et Guthzeit. Néanmoins, cette expérience devra être répétée sur une plus grande quantité de matière.

En chauffant pendant dix-sept heures au bain d'eau salée, on a obtenu :

1° Avec 100 grammes d'isodulcité (on n'a opéré en réalité que sur 10 grammes), avec 10 0/0 HCl : 33^{gr},56 de substances humiques et 4^{gr},92 d'acide formique;

2° 100 grammes d'isodulcité avec 6,6 0/0 de HCl : 21^{gr},87 de substances humiques, 3^{gr},31 d'acide formique;

3° Avec 5 0/0 HCl, 17^{gr},66 de substances humiques et 3^{gr},75 d'acide formique;

4° Avec 2,5 0/0 HCl, 2^{gr},87 de substances humiques.

La matière humique a donné à l'analyse :

	I.	II.	Théorie n(C ¹² H ¹⁰ O ³).
C.....	70.85	70.58	70.59
H.....	6.06	5.96	5.89
O.....	23.09	23.46	23.52

On peut se représenter la formation de ce composé par l'équation :



La comparaison du tableau de Conrad et Guthzeit (*Ber. der Deutsche Chem.*, t. 10, p. 2576), avec les nombres cités plus haut, donne les nombres suivants :

	Matière humique.	Acide formique.
100 grammes de saccharose donnent.....	18,9 ^{gr}	13,8 ^{gr}
— de dextrose donnent.....	9,5	13,1
— d'arabinose donnent.....	43,0	4,2
— d'isodulcité donnent.....	33,5	4,9

Il en résulte que la réaction de l'isodulcite ne peut être comparée qu'avec celle de l'arabinose.

C'est dans la facile décomposition de l'isodulcite par l'acide chlorhydrique que réside la cause des difficultés qu'on rencontre dans son éthérisation par les chlorures d'acides.

On n'obtient aucun composé défini par l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore, tandis que la mannite donne, comme on sait, l'iodure d'hexyle.

De tous ces faits, je conclus qu'on peut classer ainsi les sucres :

I. Alcool quadrivalent normal, l'*érythrite*.

II. 1° Alcools quintévalents (a) : normal, inconnu jusqu'ici, pourra être obtenu par la réduction de l'isodulcite et de l'arabinose; (b) à noyau annulaire : *quercite*.

2° Aldéhydes ou acétones correspondantes : *arabinose*, *isodulcite*.

III. 1° Alcools sexvalents : (a) normal : mannite, dulcite (perseïte), physiquement isomériques; (b) à noyau annulaire : *inosite* (d'après M. Maquenne);

2° Aldéhydes correspondantes : *dextrose*, *galactose* (l'oxydation donne des acides $C^6H^{12}O^7$);

3° Acétone correspondante : *lévulose* (donne d'après la règle de Popof deux acides);

4° Produits de condensation résultant de l'action des groupes aldéhydiques des espèces indiquées en (2) et (3), *bioses*, *trioses*.

Les glucosazones sont des combinaisons en C^{18} et Az^4 ; dans les *bioses*, il n'y a qu'un des groupes pouvant réagir avec l'hydrazine qui ait fonctionné; car leurs azones renferment en général C^{24} et Az^4 .

La composition de l'isodulcite cristallisée est $C^6H^{12}O^5 \cdot H^2O$; elle est analogue à l'hydrate de chloral.

L'isodulcite a beaucoup d'analogie avec le dextrose; même les formes cristallisées se rapprochent, d'après les mesures de MM. le professeur Urba et Becke (*Tschermak's mineral u. pet. Mitth.*, t. 9, p. 184, 1879).

M. Urba a changé la position des cristaux de façon que $P = 001$, de Becke, devient (100) h' et $m = (021) \cdot e^{1/2}$.

Les dimensions du dextrose deviennent :

$$a : b : c = 0,9437 : 1 : 0,8687$$

$$\beta = 85^\circ 18'$$

et celles de l'isodulcite :

$$a : b : c = 0,99965 : 1 : 0,83814$$

$$\beta = 81^\circ 44' 30''$$

et on a les angles :

	Calculé.	Isodulcite Urba	Dextrose Becke	Isodulcite. Webster
(001) _p : (100) _{h'}	—	84°48'	85°18'	85°15'
— : (021) _{e^{1/2}}	59°4'	—	59°59'5"	—
(100) _{h'} : (110) _m	—	44°52'	44°22'	44°43'

Je me propose de communiquer bientôt à la Société mes recherches sur les dérivés azotés de l'isodulcite et sur les produits d'oxydation de ce sucre.

J'ai entrepris en même temps l'étude de la sorbite et de la dulcité, afin de comparer les résultats.

Prague, Laboratoire de l'École polytechnique supérieure.

N° 55. — Action de l'acide azotique sur la solubilité des azotates alcalins. Note de M. R. ENGEL.

L'acide azotique précipite l'azotate de soude de sa solution aqueuse. Dans le tableau ci-dessous sont indiquées (en équivalents) les quantités d'azotate de soude qui subsistent en solution à 0° dans 10 centimètres cubes de liquide saturé, en présence d'un nombre variable d'équivalents d'acide azotique. Dans la cinquième colonne, on a calculé le poids de l'eau dans 10 centimètres cubes de la solution.

Expériences.	AzO ³ Na.	AzO ³ H.	Densités.	Eau.	Somme des équivalents de sel et d'acide.
I.....	66,4	0	1,341	7,76	66,4
II.....	63,7	2,65	1,338	7,79	66,3
III.....	60,5	5,7	1,331	7,80	66,2
IV.....	56,9	8,8	1,324	7,84	65,7
V... ..	52,75	12,57	1,312	7,84	65,32
VI.....	48,7	16,9	1,308	7,88	65,6
VII.....	39,5	27	1,291	7,84	66,5
VIII.....	35,1	32,25	1,285	7,83	67,35
IX.....	31,1	37,25	1,282	7,82	68,35
X.....	23,5	48	1,276	7,74	71,5
XI.....	18	57,25	1,276	7,62	75,25
XII.....	12,9	71	1,291	7,34	83,9

Chaque équivalent d'acide azotique, jusqu'au trentième environ, précipite donc sensiblement un équivalent d'azotate de soude. Cette loi approchée est conforme à celle que j'ai observée dans la précipitation des chlorures par l'acide chlorhydrique. Comme, dans ce cas, les nombres qui représentent la somme des équivalents du sel et de l'acide sont d'abord un peu plus faibles, puis plus forts que ne l'indique la loi énoncée ci-dessus, la quantité

d'acide azotique croissant toujours, la quantité d'azotate de soude en solution tend vers une limite.

Tant que l'azotate est précipité équivalent à équivalent, la quantité d'eau contenue dans un même volume de solution est sensiblement constante. Il en résulte que le phénomène reste le même, si l'on rapporte à un même poids d'eau la quantité d'azotate de soude en solution en présence de quantités variables d'acide azotique.

Si l'on examine dans leur ensemble les courbes exprimant les résultats de l'action de l'acide chlorhydrique sur les chlorures et de l'acide azotique sur l'azotate de soude, il ne semble pas douteux qu'il s'y manifeste la résultante de deux actions opposées, une première toute physique, une seconde d'ordre chimique.

A. — En ce qui concerne la première, elle paraît exister seule et sans subir l'influence de la seconde, tant que la quantité d'acide ajoutée à la solution est faible. La quantité de sel précipité est alors proportionnelle à la quantité d'acide ajouté.

Les études que M. van t'Hoff a présentées tout récemment à l'Académie de Stockholm, sur les équilibres dans les solutions, permettraient d'aborder l'explication théorique de cet ordre de phénomènes, si les propriétés physiques des solutions saturées (pouvoir osmotique, tension de vapeur, etc.) étaient mieux connues. Malgré nos connaissances incomplètes à ce sujet, M. van t'Hoff, dans une lettre qu'il m'écrivait au sujet de l'action de l'acide chlorhydrique sur la solution des chlorures, a prévu d'une manière si complète l'action de l'acide azotique sur l'azotate de soude, que je ne puis résister au désir de le citer ici. Ce savant me le pardonnera. Pour M. van t'Hoff, l'équilibre résulte de l'égalité des forces osmotiques des deux solutions. Comme première approximation, on pourrait se servir des grandeurs i , indiquant pour les solutions diluées la force osmotique moléculaire. On prévoit qu'une molécule d'acide nitrique ($i=1,94$) déplacera le nitrate de soude ($i=1,82$) dans le rapport de $\frac{1,94}{1,82}=1,07$.

C'est rigoureusement le résultat que donne l'observation. En présence des premiers équivalents d'acide azotique, la quantité d'azotate de soude est, en effet :

Calculé.	Observé.	Acide azotique.
63,57	63,7	2,65
60,51	60,5	5,7
57,0	56,9	8,8
52,95	52,75	12,57

L'action de l'acide chlorhydrique sur la solution de la plupart des chlorures étant la même (voir mes notes aux *Comptes rendus*, mars 1886 et février 1887), il est infiniment probable qu'il existe une relation simple entre les forces osmotiques et, par suite, entre les tensions de vapeur des solutions saturées des chlorures métalliques.

B. — L'action d'ordre chimique n'apparaît, en général, que lorsque la quantité d'acide devient forte. Elle détermine d'abord une perturbation du premier phénomène, puis ne tarde pas à devenir prédominante. Cette action est due à la formation en solution d'un sel acide. C'est du moins ce qui ressort de l'étude de l'action de l'acide azotique sur les azotates de potasse et d'ammoniaque. Ici les sels existent non seulement en solution, mais ont été obtenus à l'état cristallisé par M. Ditte. Or, l'acide azotique précipite d'abord l'azotate d'ammoniaque de sa solution, équivalent à équivalent, puis on passe par un minimum de solubilité, et enfin celle-ci augmente sous l'influence d'une quantité croissante d'acide azotique. Voici les résultats obtenus :

Expériences.	AzO ³ AzH ⁴ .	AzO ³ H.	Densités.	Somme des équivalents.
I.....	84,5	0	1,253	84,5
II.....	81,3	3,5	1,251	84,8
III.....	76	9,25	1,254	85
IV.....	64	25,4	1,269	89,4
V.....	54,8	47,16	1,305	"
VI.....	54	87,5	1,412	"
VII.....	59,16	97,5	1,441	"

Pour l'azotate de potasse, le minimum est atteint encore plus vite, et l'influence du second phénomène est manifeste dès le début.

Expériences.	AzO ³ K.	AzO ³ H.	Densités.
I.....	12,5	0	1,079
II.....	9,9	5,85	Non prise
III.....	8,28	13,2	1,093
IV.....	7,4	21,55	1,117
V.....	7,4	31,1	1,144
VI.....	7,6	48	1,202
VII.....	10,3	68	1,289
VIII.....	28,3	120,5	1,498

Ces faits me semblent légitimer l'hypothèse que, même pour l'azotate de soude dont le sel acide est inconnu, l'action de l'acide azotique n'est d'ordre purement physique que tant que la quantité d'acide ajouté est peu considérable.

N° 56. — Réponse à la critique de M. Friedheim, relative au procédé de titrage du soufre, dans les sulfures décomposables par l'acide chlorhydrique, etc.; par M. Frédéric WEIL.

Le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, du 20 mars 1887 (t. 47, n° 6, p. 461), renferme un extrait d'une critique sur mon procédé de titrage du soufre dans les sulfures, que M. Friedheim a publié dans les *Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft*, 1887, n° 1, p. 59.

Le 7 mars, j'ai déjà adressé à M. le secrétaire des *Berichte* une réfutation de cette critique erronée, faite par M. Friedheim, sans qu'il ait pris préalablement connaissance exacte du procédé qu'il a critiqué.

J'ai déjà indiqué dans mon mémoire original, paru dans les *Comptes rendus* du 21 juin 1886 (t. 102, p. 1487-1489), que je fais absorber l'acide sulfhydrique dégagé par une liqueur normale tartro-cuprosodique en excès, au lieu d'employer à cet effet une solution de cuivre ammoniacalisée. L'excédent du cuivre resté dans la liqueur alcaline non ammoniacalisée est déterminé au moyen de mon titrage connu au protochlorure d'étain.

Des nombreuses analyses de galènes et de blendes, ainsi que les analyses à l'appui présentées à l'Académie des Sciences, ont donné les résultats les plus satisfaisants. Les analyses ont toutes été faites avec une solution normale, tartro-cuprosodique, solution qui se trouve toujours toute prête à mon laboratoire, attendu qu'elle me sert également à mon titrage du sucre (1).

Cette solution renferme par litre 10 grammes de cuivre pur.

Pour la préparer, on emploie :

39 ^{gr} ,3375	sulfate de cuivre cristallisé pur et sec.
197	sel de Seignette pur (tartrate de sodium et de potassium).
et 125	soude caustique pure.

Je viens d'analyser par mon procédé (solution normale tartro-cuprosodique et titration de l'excédent de cuivre par le protochlorure d'étain) du sulfure d'antimoine cristallisé du Japon, matière première dont s'est servie M. Friedheim.

Trois analyses, chacune sur 0^{gr},5 de ce sulfure d'antimoine,

(1) *Dosage volumétrique du glucose et du sucre de canne*, par M. Frédéric Weil, brochure imprimée chez Gauthier-Villars et faisant partie du nécessaire vendu par M. Fontaine. Voir aussi *Revue universelle des mines*, t. 12, 2^e série, p. 204.

ont été faites simultanément par moi, mon préparateur M. Dreyfus et un de mes élèves, M. L. Deviolaine.

Ce sulfure d'antimoine (stibine) a été préalablement analysé avec les plus grands soins, au moyen de la méthode pondérale exacte, mais exigeant beaucoup de temps, décrite dans l'*Analyse quantitative* par Frésenius, traduite par Forthomme, pages 1038-1039.

La richesse en soufre de cette stibine a ainsi été trouvée de 28^{gr},15 0/0.

Les résultats obtenus par mon procédé du titrage volumétrique ont été :

NOMS DES OPÉRATEURS.	QUANTITÉ de la prise d'essai de stibine.	SOUFRE TROUVÉ au lieu de 28,15 % selon l'analyse pondérale.
Well.....	5 ^{gr} 0,5	5 ^{gr} 28,38 %
Dreyfus.....	0,5	28,18
Deviolaine.....	0,5	28,59

Exécution et marche du titrage.

La prise d'essai du sulfure d'antimoine, finement pulvérisée et enveloppée de papier à filtrer, a été vivement introduite dans un matras de dégagement en verre renfermant 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, chauffé sur un bain de sable.

L'acide sulfhydrique dégagé a été absorbé par 50 centimètres cubes (= 0^{gr},5 cuivre pur) de la solution tartro-cuprosodique ci-dessus décrite, qui ont été dilués dans le récipient d'environ 100 centimètres cubes d'eau distillée renfermant 6 à 10 grammes de soude caustique en solution. La distillation a été terminée au bout de cinq minutes. La température n'a pas sensiblement augmenté dans les premières minutes; mais elle a monté de 19 à 35° centigrades dans les dernières minutes, pendant lesquelles de l'acide chlorhydrique a distillé en abondance.

Le contenu du récipient a été filtré immédiatement après la fin de la distillation dans un vase gradué. La filtration et le lavage complet à l'eau distillée froide du sulfure de cuivre précipité n'ont duré que peu de minutes.

La solution filtrée avec les eaux de lavage a été ramenée au volume de 300 centimètres cubes.

Calcul des résultats.

I. — Analyse F. Well.

25 centimètres cubes de cette solution filtrée + environ 60 à 70 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur ont exigé :

5^{cc},55 de chlorure d'étain, dont le titre a été de 12^{cc},2 = 0^{gr},04 de cuivre pur ; donc 300 centimètres cubes = 66^{cc},6 de chlorure d'étain, 0^{gr},5 de cuivre (50 centimètres cubes, solution normale employée) = 152,5 de chlorure d'étain ; 152,5 — 66,6 = 85,9 = 0^{gr},2816 de cuivre précipité par 0^{gr},5 de stibine).

Par conséquent, 100 grammes de sulfure d'antimoine = 56^{gr},32 de cuivre, et 56,32 $\times$ 0,50393 = 28,38 0/0 de soufre.

II. — Analyse Dreyfus.

100 grammes de sulfure d'antimoine ont donné :
55^{gr},92 de cuivre précipité = 28,18 0/0 de soufre.

III. — Analyse Deviolaine.

100 grammes de sulfure d'antimoine ont donné :
56^{gr},72 de cuivre précipité = 28,59 0/0 de soufre.

Conclusions.

Les faits et résultats exposés ci-dessus prouvent que :

1° Mon procédé de titrage du soufre dans les sulfures donne toujours des résultats très exacts et concordants ;

2° L'exécution de mon procédé est facile, rapide et commode, et ne laisse par conséquent rien à désirer.

N° 57. — Réponse à la note de M. l'abbé Godefroy sur le procédé de M. Roussan (Désinfection des phlegmes) ; par M. L. NAUDIN.

Je lis dans le dernier numéro du *Bulletin de la Société chimique*, page 550, la relation d'essais de laboratoire et l'appréciation de M. Godefroy touchant le procédé de M. Roussan.

Ce procédé, proposé dès l'année 1874, vient d'être, paraît-il, mis à nouveau en œuvre dans l'industrie. Il consiste à attaquer les phlegmes, rendus alcalins à l'aide d'un lait de chaux, par l'hypochlorite de chaux.

Les résultats, d'après M. Godefroy, seraient excellents.

Dans mon mémoire (*Soc. ch.*, t. 36, p. 282), j'ai insisté précisément sur les inconvénients reconnus d'un semblable procédé. Inutile d'y revenir.

D'autre part, M. Godefroy semble dire que la présence de l'al-déhyde dans les phlegmes n'avait pas été signalée avant lui.

Les recherches d'Isidore Pierre ont élucidé cette question il y a plus de vingt ans; tous les phlegmes, sans exception, sont souillés des corps $C^4H^{12}O$ (1).

Enfin M. Godefroy rend compte d'essais du procédé Roussan, exécutés par lui, sur un poids maximum de 800 grammes de phlegmes; ce qui représente environ 400 grammes d'alcool absolu; c'est sur cette minime quantité de matière analysée par le déphlegmateur Lebel-Henninger, que M. Godefroy s'est fait une opinion.

Dans un travail qui a duré plus de deux ans, sur des phlegmes de toutes natures, travail fait concurremment au laboratoire et à l'usine, j'ai acquis la conviction que l'usine seule pouvait donner une réponse sérieuse à une pareille question.

J'ai toujours constaté les discordances les plus grandes entre la qualité de l'alcool dit *bon goût*, obtenu au laboratoire, et celle de l'alcool de même sorte rectifié au moyen des colonnes industrielles.

Faute de se conformer à cette règle pratique, on s'expose, au moins en ce qui concerne la rectification des alcools, à de graves erreurs; c'est, du reste, ce qui m'est arrivé au début de mes propres recherches.

N° 58. — Sur l'anémoneine; par M. HANRIOT.

Heyer a retiré des différentes anémones un principe cristallisé qu'il appelle anémoneine. Cette substance a été étudiée depuis par Schwartz, Löwig, puis Fehling qui la transforma par l'action des alcalis en un acide assez mal défini, l'acide anémoneique. Depuis cette époque, l'anémoneine n'a été le sujet d'aucun mémoire. Ayant à ma disposition une certaine quantité (200 gr environ) d'anémoneine préparée autrefois par Dessaignes, j'ai repris l'étude de cette substance.

L'anémoneine peut être extraite de diverses espèces d'anémones. Les *Anemone pulsatilla*, *hortensis*, *nemorosa* peuvent être employées. J'ai fait une préparation d'anémoneine sur 210 kilogrammes d'*Anemone pulsatilla* récoltées en fleurs à Fontainebleau. La plante, recouverte d'eau, fut distillée dans un courant de vapeur, tant que le liquide distillé se colora fortement en jaune par la

(1) Bull. Soc. chim., 1864, t. 11. — RABUTEAU, Questions relatives à l'alcoolisme. — DUJARDIN-BEAUMETZ, Recherches expérimentales sur la puissance toxique des alcools, p. 189.

potasse. Le liquide (200^{lit}) fut de nouveau distillé, et on recueillit les 35 premiers litres qui laissèrent déposer, au bout de quelques mois, environ 30 grammes d'anémone. Les eaux-mères en laissent encore déposer actuellement une petite quantité.

L'anémone peut être purifiée par dissolution dans l'alcool qui la laisse déposer en cristaux volumineux, ou mieux par dissolution dans la benzine, qui l'abandonne en fines aiguilles. Elle a donné à l'analyse les chiffres suivants, qui correspondent à la formule $C^{15}H^{12}O^6$

	Trouvé.	Calculé.
C.....	62,31	62,5
H.....	4,35	4,17

Fehling a montré que l'anémone peut se convertir par l'hydratation en un acide bibasique, l'*acide anémone*, ce qui permet de l'envisager comme l'anhydride de cet acide; c'est là à peu près tout ce que nous connaissons sur sa constitution.

L'anémone fond à 156°, se décompose à 270°, en laissant un charbon volumineux, et en dégageant des vapeurs très irritantes qui contiennent une aldéhyde non saturée. En effet, le liquide qui distille s'unit au bisulfite de sodium, réduit le nitrate d'argent ammoniacal, et fixe le brome. Le liquide distillé contient en outre de nombreux cristaux d'anémone échappée à la décomposition.

ACTION DES RÉDUCTEURS. — La poudre de zinc ni l'acide iodhydrique ne fournissent de réaction nette, la majeure partie de l'anémone étant décomposée par la température élevée de la réaction. On obtient, outre le liquide aldéhydique indiqué plus haut, une petite quantité d'un hydrocarbure volatil vers 150° et qui m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.
C.....	89,6
H.....	11,0

Cet hydrocarbure paraît donc être un cumène ou un cymène.

L'anémone est soluble à froid dans l'acide iodhydrique concentré, et cette solution se réduit assez rapidement à froid. Les produits formés alors sont bien différents : on obtient un liquide insoluble dans l'eau, présentant le point d'ébullition et la composition de l'hydroanémone que je décris plus loin ; il m'a été cependant impossible de le faire cristalliser en y ajoutant un germe de cette dernière.

L'anémone se dissout facilement dans l'anhydride acétique et s'en dépose sans altération lorsque l'on y ajoute de l'eau, ou par évaporation du dissolvant. Le perchlorure de phosphore l'altère en

partie, mais sans donner de dérivé chloré; on peut donc admettre qu'elle ne renferme pas d'oxhydrile.

ACTION DU BROME. — *Tétrabromure d'anémone.* — Le brome s'unit facilement avec l'anémone en donnant un tétrabromure cristallisé $C^{15}H^{12}O^6Br^4$, il convient d'opérer de la façon suivante. L'anémone, dissoute dans le chloroforme, est additionnée de brome. Au bout de quelque temps il se précipite une matière cristallisée; on décante le chloroforme, on laisse l'excès s'évaporer à l'air, et on épuise le résidu par de petites quantités d'éther qui dissout une matière gommeuse. Le résidu, purifié par cristallisation dans la benzine, forme des octaèdres non fusibles sans décomposition, ayant donné à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.		Calculé.
C.....	30	28,90	29,60
H.....	2,20	2,14	1,97
Br.....	52,5	52,48	52,96

Hydroanémone. — La bromoanémone est réduite par l'hydrogène naissant. L'amalgame de sodium fournit une masse résineuse difficile à purifier. Le réducteur le plus commode est le zinc et l'acide chlorhydrique. On dissout au bain-marie 10 grammes de bromoanémone dans 150 grammes d'alcool; on ajoute à peu près autant d'acide chlorhydrique, puis du zinc en lames. Une fois la réduction terminée, on chasse l'alcool par distillation, et on épuise le résidu par le chloroforme. Celui-ci laisse, par évaporation, un sirop qui se prend en une masse cristalline d'hydroanémone. On la purifie par expression puis cristallisation dans le pétrole bouillant. Elle forme de grandes lames incolores, fusibles à 78° , distillant sans altération à $210-212^{\circ}$ sous la pression de 1 centimètre de mercure. Elles ont donné à l'analyse les chiffres suivants qui correspondent à la formule $C^{15}H^{20}O^6, H^2O$

		Calculé.
C.....	57,13	57,32
H.....	7,11	7,04

Malgré la fixation de 8 atomes d'hydrogène, l'hydroanémone ne renferme pas d'oxhydrile; elle se dissout en effet dans l'anhydride acétique sans décomposition. Traitée par le perchlorure de phosphore, elle a fourni un mélange d'hydroanémone inattaquée, et d'anémone régénérée; elle ne se dissout pas dans les alcalis.

L'hydroanémone ne présente plus, avec les alcalis libres, la coloration jaune qui caractérise l'anémone et la bromoanémone.

La fixation d'une aussi grande quantité d'hydrogène sur l'anémone, sans production de composé phénolique ou alcoolique,

fait supposer que le noyau aromatique lui-même a fixé 4 ou 6 atomes d'hydrogène. L'hydroanémonine étant beaucoup plus stable que l'anémonine elle-même, son oxydation permettra peut-être d'obtenir des composés qui fixeront sa constitution.

N° 59. — Recherches synthétiques sur quelques dérivés du diphényle; par M. P. ADAM.

La méthode de synthèse de MM. Friedel et Crafts est applicable à la série du diphényle; et la présence de deux noyaux aromatiques entraîne la formation d'un grand nombre de dérivés homologues et isomères.

Action du chlorure de méthylène; synthèse du fluorène. — Dans 15 parties de diphényle simplement chauffé à son point de fusion et mélangé de chlorure d'aluminium (1 partie), on fait passer lentement 10 parties de chlorure de méthylène pur, bouillant à 40°-42°. La réaction est énergique et se continue sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Quand tout le chlorure de méthylène est ajouté, on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. La masse est projetée dans l'eau et distillée. On obtient ainsi un produit bouillant à 300°-305° qui, par un simple lavage à l'alcool, présente les caractères d'un corps pur. Il a été caractérisé comme fluorène ou diphenylène-

méthane $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \rangle \text{CH}^2$ par les propriétés suivantes : il fond à 113° et

bout à 300°-305°. Le brome le transforme, en solution sulfocarbonique, en un dérivé bromé fusible à 166° (Barbier 167°), lequel, traité par le brome à chaud, se transforme en fluorène tribromé, fusible à 161° (Barbier, même point de fusion).

Le fluorène du goudron de houille a été observé et traité de même, et les caractères de l'hydrocarbure et de ses dérivés sont identiques à ceux du produit de synthèse.

Entre le diphényle bouillant à 254° et le fluorène, il ne passe rien à la distillation; mais vers 310°-320° distille un produit qui, purifié, fond à 161° et a été reconnu pour du diphenyle-diphenyl-méthane ($\text{C}^6\text{H}^5-\text{C}^6\text{H}^4\rangle\text{CH}^2$).

Le sens de la réaction est différent si on fait agir les mêmes corps en présence de sulfure de carbone. Même à une vive lumière, l'attaque se fait mal; il faut chauffer dès le début; et, quoique le chlorure de méthylène ait été ajouté en excès, on retrouve presque tout le diphényle : il ne s'est pas fait trace de fluorène, et je n'ai pu retirer que du diphenyle-diphenyl-méthane d'un résidu noir de produits de condensation très complexes.

Voilà donc un même réactif, le chlorure de méthylène qui, à chaud, a réagi principalement sur une seule molécule d'hydrocarbure, et qui, à une température plus basse et dilué dans un corps inerte, a donné un produit deux fois plus condensé.

A ce sujet, ayant fait réagir souvent les mêmes produits par différentes méthodes, et ayant obtenu des résultats différents, je me permettrai quelques observations sur les préparations au chlorure d'aluminium. On connaît la méthode ordinaire consistant à faire tomber le dérivé haloïde dans l'hydrocarbure, avec ou sans pression additionnelle de mercure. Un autre procédé, employé déjà en France par plusieurs chimistes et recommandé comme général par M. Elbs (*Chem.-Zeitung*, octobre 1885) consiste à faire couler lentement le mélange d'hydrocarbure et du composé haloïde sur du chlorure d'aluminium baigné de sulfure de carbone. Dans le cas où on a dû ajouter du sulfure de carbone au mélange pour le dissoudre, on peut mettre le chlorure d'aluminium seul dans le ballon. La réaction se déclare d'elle-même, sans qu'il soit utile de chauffer, ce qui est une condition de succès, la matière ne noircissant pas, et ne donnant pas de produits condensés. A la fin seulement, on chauffe très légèrement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On distille le sulfure de carbone dans un courant de vapeur d'eau, on lave et sèche le produit, et on distille ou on fait cristalliser. Cette méthode, très simple, très commode et très sûre, puisqu'elle permet de faire réagir à chaque instant les corps en proportions déterminées, serait donc à préférer à toute autre, si elle réussissait toujours. J'ai observé qu'avec le diphényle, elle convient parfaitement quand on fait réagir les chlorures des radicaux acides.

Dans tous les cas, on peut, par un essai préliminaire, constater si la méthode est applicable, ce qui peut se faire dans un tube à expérience. S'il se produit un dégagement d'acide à froid et si la coloration du mélange est faible, il y aura tout avantage à employer le sulfure de carbone et à opérer à froid : le rendement sera bien meilleur.

Action du chlorure de carbonyle COCl^2 . — Les deux méthodes donnent le même résultat; mais à froid et avec le sulfure du carbone, le rendement est théorique. On obtient exclusivement le *diphénylediphénylcarbonyle* ou *diphénylebenzophénone*



Dans un ballon contenant 150 grammes de chlorure d'aluminium, on ajoute peu à peu un mélange de diphényle (150^{gr}), de chlorure

de carbonyle (100^{gr}) et de sulfure de carbone (200^{gr}). L'acide chlorhydrique se dégage immédiatement. Il suffit de chauffer quelques minutes à 40°, quand on a tout ajouté, pour voir cesser tout dégagement gazeux. On chauffe le sulfure de carbone, lave à l'eau et à la benzine, pour entraîner le diphényle en excès, s'il y en a, et on fait cristalliser le produit dans la benzine, ou mieux dans l'acétone bouillante. Par refroidissement, on obtient des aiguilles blanches, entrelacées, assez solubles dans l'acétone, la benzine et le chloroforme, presque insolubles dans l'alcool et l'éther de pétrole. C'est du diphénylediphénylcarbonyl absolument pur : les premiers comme les derniers cristaux, déposés par une évaporation lente poussée jusqu'à siccité, ont le même point de fusion 229°. Ce corps présente une inaptitude remarquable à entrer en réaction. L'acide azotique fumant, mélangé d'acide sulfurique et chauffé à 100°, ne l'attaque pas. Il résiste également au brome à froid, ou du moins l'attaque demande plusieurs mois. La réduction même en est difficile. L'acide sulfurique et le zinc en présence d'alcool, l'acide acétique et le zinc à chaud, le zinc et la potasse ne peuvent réagir sur lui. Il faut, pour le réduire, le dissoudre dans un mélange de benzine et d'alcool, et le traiter par un grand excès d'amalgame de sodium très chargé de métal alcalin. On obtient ainsi le diphénylbenzhydrol ($C^6H^5-C^6H^4$)₂CH.OH fusible à 151°. (Solubilité à 15° : chloroforme, acétone, 10 0/0; éther, benzine, 5 0/0; sulfure de carbone, 3 0/0; alcool, 1,25 0/0; éther de pétrole, 0,5 0/0.)

Par aucune méthode, je n'ai pu obtenir le diphénylène-acétone $\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} > CO$. Dans tous les cas, le chlorure de carbonyl a réagi sur 2 molécules de diphényle.

Chlorure d'acétyle. — La réaction, comme pour tous les chlorures d'acides, se fait particulièrement bien à froid, avec le sulfure de carbone. Le produit brut étant séparé comme à l'ordinaire et distillé, on obtient facilement le *diphénylène-acétyle*, ou *diphényl-méthyle-carbonyl* $C^6H^5-C^6H^4-CO-CH^3$.

L'analyse a donné :

	Trouvé	Calculé.
C.....	85,55	85,71
H.....	6,35	6,12

La purification se fait le plus facilement par dissolution dans l'acétone bouillante. Ce corps est en cristaux très blancs, flexibles, légèrement nacrés. Il fond à 121° et bout à 325-327°. Il se dissout

facilement dans l'alcool et dans l'acétone. Son odeur rappelle beaucoup celle du méthylebenzoyle.

Je poursuis l'étude de ce composé ainsi que celle des corps suivants :

Dérivés méthylés et éthylés. — L'action du chlorure de méthyle sur le diphenyle en présence du chlorure d'aluminium donne un grand nombre de dérivés méthylés bouillant jusqu'à 460° sans décomposition. Ces hydrocarbures, à points d'ébullition très voisins, ne différant en moyenne que de 10 à 12°, se séparent mal à la distillation fractionnée. Ceux qui bouillent de 262° (monométhyle) à 310° sont liquides, les suivants sont solides.

Les dérivés éthylés, dont les points d'ébullition diffèrent de 25° environ, se séparent mieux et sont plus faciles à obtenir purs. On obtient en plus grande quantité les deux premiers et surtout le *mono-éthylediphenyle* $C^6H^5-C^6H^4-C^2H^5$.

Ces corps ont été préparés au moyen de trois réactifs : en faisant passer dans le diphenyle fondu et mélangé de chlorure d'aluminium : 1° du chlorure d'éthyle ; 2° de l'éthylène (réaction de MM. Friedel et Balsohn) ; 3° du bromure d'éthyle. Les trois procédés sont bons, mais le dernier est préférable. La réaction est d'une netteté qu'on rencontre rarement en chimie organique. En dissolution sulfocarbonée, on obtient différents produits.

Le *mono-éthylediphenyle* est liquide et bout à 283-284° sous une pression de 763 millimètres et à 286-288° sous une pression de 774 millimètres. Si on le traite à 180° par une molécule de brome, il se dégage de l'acide bromhydrique. Le produit brut cristallise par le refroidissement ; il est insoluble dans l'alcool et perd de l'acide bromhydrique soit par la potasse alcoolique, soit par une simple élévation de température à 320°. Le produit obtenu, qui est probablement le *phénylecinnamène* $C^6H^5-C^6H^4-C^3H^3$, bout entre 295 et 300°.

Le *diéthylediphenyle* $C^{12}H^8(C^2H^5)^2$ est liquide et bout à 304-310°. Traité à 200° par le brome, il donne un produit, insoluble dans l'alcool même bouillant, qui, par perte d'acide bromhydrique, se transforme en un corps bouillant à 325-330°.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Nouveau mode de préparation des amines primaires ; J. TAFEL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1924). — La phénylhydrazine, en se combinant aux aldéhydes et aux acétones, donne des corps faciles à obtenir à l'état de pureté, et dont la réduction a déjà fourni, entre les mains de plusieurs chimistes, un moyen de préparer des amines primaires, suivant l'équation générale :



L'auteur a étudié les conditions dans lesquelles s'opère cette réduction et la considère comme un mode général et avantageux de préparation des amines primaires. Il a préparé les amines suivantes.

Éthylamine. — 1 partie d'éthylidènephénylhydrazine, dissoute dans 5 parties d'alcool à 96 0/0 et refroidie, est agitée avec de l'amalgame de sodium à 2 0/0 et de l'acide acétique cristallisable. On a soin que ce dernier corps soit toujours en excès. Lorsqu'on a ajouté un peu plus de la quantité théoriquement nécessaire d'amalgame de sodium, on décante la liqueur, on la sursature par la soude concentrée et on distille. Le produit de la distillation, additionné d'acide sulfurique jusqu'à réaction acide, est évaporé. Le résidu sirupeux, qui contient de l'aniline à l'état de sulfate et du sulfate d'éthylamine, est mélangé avec un excès de potasse pulvérisée. On condense au moyen d'un mélange réfrigérant l'éthylamine qui se dégage. Le rendement est de 45 0/0 de la quantité théorique.

Isopropylamine. — On dissout 1 partie d'acétonephénylhydrazine dans 16 parties d'alcool à 96 0/0; on ajoute 2,5 parties d'acide acétique cristallisable et deux fois et demie la quantité théorique d'amalgame de sodium à 0,67 0/0 en ayant soin que la température ne dépasse pas 25°. On achève la préparation comme pour l'éthylamine, et on obtient 70 0/0 de la quantité théorique d'isopropylamine pure, bouillant à 31°.

Phényléthylamine $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH-CH}^3$
 AzH^2 . — Cette base est un isomère

du corps $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{AzH}^2$, obtenu par Spica en réduisant le cyanure de benzyle. Pour la préparer, on traite, à 35°, 12 grammes de phénylhydrazine-acétophénone, dissous dans 50 grammes d'alcool, par 325 grammes d'amalgame de sodium à 2,5 0/0 et de l'acide acétique. On achève comme pour la benzylamine; on obtient 2^{sr},3 (46 0/0 de la quantité théorique) de phényléthylamine, bouillant à 182-185° sous la pression de 741 millimètres. C'est une huile assez soluble dans l'eau, miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther, qui absorbe l'acide carbonique de l'air pour fournir un corps cristallin blanc, fusible à 96°, sublimable en groupes d'aiguilles étoilées.

Le *chlorhydrate* se sépare à l'état d'huile en traitant la solution alcoolique de la base par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. Lorsqu'à la solution alcoolique de cette huile on ajoute de l'éther, il se dépose de longues aiguilles très solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 155°.

Le *sulfate*, très-soluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool chaud en lamelles fusibles à 170°.

L'*oxalate neutre*, très soluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool chaud, dans lequel il est très peu soluble, en aiguilles brillantes, aplaties; l'*oxalate acide* cristallise en lamelles. Le *chloroplatinate* est très soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud.

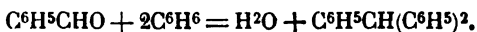
Phénylpropylamine. — La réduction de la combinaison phénylhydrazinée de l'aldéhyde cinnamique, au lieu de donner le corps $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH}^2\text{-AzH}^2$, fournit la phénylpropylamine, $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-AzH}^2$. On dissout à chaud 20 grammes de la combinaison phénylhydrazinée dans 300 grammes d'alcool, on refroidit la solution à 30° et on y ajoute 50 grammes d'acide acétique cristallisable. On introduit ensuite dans le mélange, par portions de 10 à 20 grammes, 700 grammes d'amalgame de sodium à 2,5 0/0 et on agite fortement. On rajoute ensuite 20 grammes d'acide acétique cristallisable. Le liquide, produit de la réaction, débarrassé d'alcool, est distillé dans un courant de vapeur d'eau. On concentre le produit de la distillation, on sépare l'aniline par traitement à l'acide azoteux, on sursature par la potasse et on épuise par l'éther. On obtient ainsi une huile brune, qu'on dissout dans l'alcool et qu'on neutralise exactement par l'acide oxalique en solution alcoolique. On lave à l'éther l'oxalate obtenu (4^{sr},3 ou 30 0/0 de la quantité théorique).

Cet oxalate, en solution aqueuse concentrée, surmonté d'une couche d'éther, est additionné de potasse concentrée. La base, que l'éther dissout, est purifiée par distillation sur la baryte; elle bout à 215-216° (non corr.) sous la pression de 752 millimètres.

La phénylpropylamine fixe l'acide carbonique de l'air en donnant une masse cristalline blanche. Elle est peu soluble dans l'eau froide, miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther.

A. FB.

Sur une nouvelle synthèse du triphénylméthane; H. GRIEPENTROG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1876). — Lorsqu'on fait agir l'aldéhyde benzoïque sur la benzine, en présence de chlorure de zinc, il se produit du triphénylméthane suivant l'équation :



On chauffe en tubes scellés, à 250-270°, pendant six à huit heures, 80 grammes d'aldéhyde benzoïque avec 114 grammes de benzine et 80 grammes de chlorure de zinc. Le produit très coloré est lavé à l'eau bouillante et épuisé par l'éther. La solution éliérée est débarrassée de l'aldéhyde benzoïque et d'une petite quantité d'acide benzoïque par un traitement au bisulfite de sodium et au carbonate de sodium, puis distillée. Vers 360°, il passe une huile d'abord jaune, puis brune, dont la première partie devient solide. La portion liquide n'a pas encore été étudiée. On purifie la portion solide par cristallisation dans l'alcool; on obtient des lamelles blanches, fusibles à 92°, répondant à la formule $\text{C}^{19}\text{H}^{16}$. Le rendement est de 10 grammes de triphénylméthane et 15 grammes du carbure liquide.

Avec 90 grammes d'aldéhyde benzoïque, 150 grammes de toluène et 90 grammes de chlorure de zinc, on obtient 80 grammes d'un carbure bouillant à 360-400°, qui répond à la formule $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}(\text{C}^7\text{H}^7)^2$ d'un ditolyphénylméthane; c'est probablement un mélange de plusieurs isomères.

A. FB.

Sur le phénylsulfonate de phényle et le paracrésylsulfonate de phényle; B. OTTO (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1832). — *Phénylsulfonate de phényle* $\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2\text{-O-C}^6\text{H}^5$. On prépare ce corps en faisant agir le phénate de sodium sur le chlorure phénylsulfonique en solution dans la benzine. Après avoir chauffé légèrement jusqu'à ce que l'odeur caractéristique du chlorure ait disparu, on lave à l'eau le produit de la réaction et on

évapore la benzine. L'éther formé reste à l'état d'huile, et ne tarde pas à se prendre en une masse d'aiguilles rayonnées insolubles dans l'eau, très solubles dans la benzine, l'éther et l'alcool. Il fond à 34-35° (suivent les données cristallographiques); la potasse le saponifie à l'ébullition.

Paracrésylsulfonate de phényle $C^7H^7SO^2-O-C^6H^5$. — Ce corps, préparé par un procédé analogue à celui qui fournit le précédent, est insoluble dans l'eau, très soluble, mais moins que le composé qui vient d'être décrit, dans l'éther, la benzine et l'alcool. Ce dernier dissolvant le laisse déposer sous la forme d'aiguilles blanches, brillantes, fusibles à 94-95°, ayant les mêmes propriétés que le phénylsulfonate de phényle. (Suivent les données cristallographiques relatives à ce corps ainsi qu'au paracrésylsulfonate de potassium et à l'anhydride chlorocrésylsulfonique.) A. FB.

Action du brome sur les acides xylènesulfoniques en solution aqueuse; W. KELBE et H. STEIN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2137). — Lorsqu'on mélange une solution aqueuse étendue d'acide orthoxylènesulfonique, $C^6H^3.CH^3_{(1)}.CH^3_{(2)}.SO^3H_{(4)}$, avec une solution de brome dans l'acide chlorhydrique, à la température de 40°, il se sépare une huile qui, refroidie, devient partiellement solide. La portion solide, purifiée par cristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 85°,5; c'est le *dibromorthoxylène* décrit par Jacobsen, ayant la constitution $C^6H^3.CH^3_{(1)}.CH^3_{(2)}.Br_{(4)}.Br_{(3)}$.

La portion liquide, huileuse, est dissoute dans l'acide sulfurique fumant; on étend d'eau, on neutralise par le carbonate de baryum, on filtre à chaud et on concentre. On obtient de longues aiguilles, solubles dans l'eau chaude, d'un sel de baryum répondant à la formule $(C^6H^3.CH^3.CH^3.Br.SO^3)^2Ba + 3H^2O$. Ce sel produit une *bromorthoxylènesulfamide*, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 208°,5-210°, peu solubles dans l'alcool, même bouillant.

Les auteurs pensent que l'acide bromorthoxylènesulfonique, dérivé du bromorthoxylène liquide, est identique avec celui décrit par Jacobsen (t. 45, p. 471); ils le désignent sous le nom d'acide *α-bromorthoxylènesulfonique*; le monobromorthoxylène liquide, résultant de l'action du brome sur l'acide orthoxylène-sulfonique, aurait donc la constitution $C^6H^3.CH^3_{(1)}.CH^3_{(2)}.Br_{(4)}$, le brome ayant remplacé le groupe SO^3H .

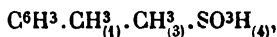
Outre le mono- et le dibromoxylène, il se produit encore, dans

l'action du brome sur l'acide orthoxylènesulfonique, deux acides bromorthoxylènesulfoniques, dont l'un est identique avec l'acide décrit plus haut. La formule de constitution de l'autre, dont la description suit, doit être $C^6H^3 \cdot CH^3_{(1)} \cdot CH^3_{(2)} \cdot Br_{(3)} \cdot SO^3H_{(4)}$, ou bien $C^6H^3 \cdot CH^3_{(1)} \cdot CH^3_{(2)} \cdot SO^3H_{(4)} \cdot Br_{(6)}$.

Acide β -bromorthoxylènesulfonique. — Pour obtenir le sel de baryum de cet acide, on neutralise par le carbonate de sodium et on évapore à sec le liquide huileux dont il a été question plus haut. On épuise le résidu par l'alcool, on évapore à sec, on redissout dans l'eau et on fait bouillir avec du chlorure de baryum en solution concentrée. Par refroidissement, il se dépose une masse cristalline, qu'on débarrasse du sel marin qu'elle contient, en la lavant avec une petite quantité d'eau froide. La solution chaude des sels de baryum ainsi obtenus laisse déposer d'abord des aiguilles de la formule $(C^6H^3 \cdot CH^3 \cdot CH^3 \cdot BrSO^3)^2Ba + 4H^2O$, puis des lamelles du sel de baryum de l'acide α .

La β -bromorthoxylènesulfamide cristallise en aiguilles très solubles dans l'alcool chaud, fusibles à $186^{\circ},5$.

L'action du brome sur l'acide métaxylènesulfonique,



fournit de l'acide sulfurique, du mono- et du dibromoxylène et de l'acide bromoxylènesulfonique. L'huile qui se forme donne des cristaux de *dibromométaxylène*, $C^6H^3 \cdot CH^3_{(1)} \cdot CH^3_{(3)} \cdot Br_{(4)} \cdot Br_{(6)}$, qui, après cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther, fondent à 72° . La portion restée liquide fournit, par distillation fractionnée et par refroidissement, une nouvelle quantité de ce dibromométaxylène et du monobromoxylène, qui est transformé par l'acide azotique étendu en *acide bromométatoluylique* fusible à 210° ; il y a en même temps formation d'un autre acide fusible à 130° .

L'acide bromoxylènesulfonique formé ici est l'acide α -monobromométaxylènesulfonique, $C^6H^3 \cdot CH^3_{(1)} \cdot CH^3_{(3)} \cdot Br_{(6)} \cdot SO^3H_{(4)}$, signalé par Weinberg et Jacobsen (t. 33, p. 221). Le monobromoxylène que la vapeur d'eau surchauffée en sépare n'est pas oxydé par l'acide azotique étendu; le permanganate de potassium le transforme en acide bromo-isophtalique, fusible à 180° . Le monobromoxylène dont il a été question plus haut est, au contraire, facilement oxydé par l'acide azotique étendu.

L'action du brome sur la solution aqueuse de l'acide bromométaxylènesulfonique donne de l'acide sulfurique et le dibromométaxylène.

Enfin, l'action du brome sur la solution aqueuse de l'acide paraxylènesulfonique fournit de l'acide sulfurique, un acide bromoxylènesulfonique, du monobromoparaxylène, et le dibromoparaxylène fusible à 75°.

A. FB.

Action du brome sur l'acide paracymènesulfonique en solution aqueuse; W. KELBE et M. KOSCHNITZKY (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1730). — Lorsqu'on traite l'acide paracymènesulfonique $C^6H^3.CH^3_{(1)}.C^3H^7_{(4)}.SO^3H_{(2)}$, en solution aqueuse, par le brome, à la température de 40-50°, il se forme une huile lourde que l'on sépare, et qui renferme un bromocymène donnant avec l'acide sulfurique un acide α -bromocymènesulfonique; le liquide aqueux renferme un acide β -bromocymènesulfonique; les auteurs ont étudié quelques sels et dérivés de ces deux acides.

ACIDE β -BROMOCYMÈNESULFONIQUE. — *Sel de baryum*, $(C^6H^3.C^3H^7_{(4)}.CH^3_{(1)}.SO^3_{(3)}.Br)^2Ba + 1,5H^2O$. — Ce sel cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude, perdant leur eau de cristallisation vers 100-110°.

Sel de potassium; aiguilles incolores, solubles dans l'eau, contenant H^2O .

Sel de cuivre; aiguilles bleu clair, efflorescentes, assez solubles dans l'eau, contenant $12H^2O$.

La *sulfamide* $C^6H^3.CH^3_{(1)}.C^3H^7_{(4)}.Br.SO^2AzH^2_{(2)}$, cristallise dans l'alcool étendu en groupes d'aiguilles étoilées, fusibles à 152°.

Le sel de potassium, traité par l'acide sulfurique et la vapeur d'eau, fournit un bromocymène, huile incolore bouillant à 225°. Ce corps, chauffé à 150° avec de l'acide azotique étendu, fournit un acide fondant à 196°, et cristallisant en lamelles dans l'alcool étendu. Cet acide n'est pas l'acide bromoparatoluylique qu'on obtient avec le bromocymène ordinaire et qui fond à 203°,5-204°; c'est son isomère $C^6H^3.CH^3_{(1)}.Br_{(3)}.COOH_{(4)}$, et le bromocymène dont il dérive doit avoir la formule de constitution $C^6H^3.CH^3_{(1)}.Br_{(3)}.C^3H^7_{(4)}$.

ACIDE α -BROMOCYMÈNESULFONIQUE. — L'huile formée dans l'action du brome sur l'acide cymènesulfonique peut-être séparée par distillation dans un courant de vapeur d'eau en deux portions, l'une volatile, l'autre fixe. Cette dernière, que les auteurs ont seule étudiée jusqu'ici, est une huile jaunâtre, plus lourde que l'eau, présentant l'odeur du bromocymène ordinaire; elle se dissout dans l'acide sulfurique fumant, et la solution convenablement

étendue d'eau fournit des aiguilles brillantes d'acide α -bromocymènesulfonique.

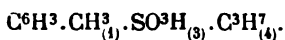
Le sel de calcium, cristallise en longues aiguilles, très solubles dans l'eau chaude, contenant $8H^2O$.

Le sel de potassium renferme $3H^2O$; longues aiguilles très solubles dans l'eau chaude.

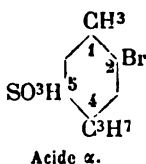
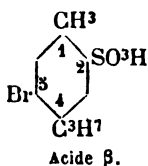
Le sel de cuivre contient $8H^2O$; aiguilles bleuâtres, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

La sulfamide cristallise dans l'eau en fines aiguilles fusibles à $187^{\circ},5$.

La poudre de zinc et l'ammoniaque enlèvent facilement le brome à l'acide α -bromocymènesulfonique, en le transformant en un acide cymènesulfonique dont l'amide fond à 145° , et dont la constitution est vraisemblablement représentée par la formule :



Les faits qui précèdent font admettre aux auteurs les formules suivantes, pour les deux acides bromocymènesulfoniques :



A. FB.

Sur les benzoates et les nitrobenzoates de nitrophényle et leurs produits de décomposition; G. NEUMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2018) 2^e mémoire (t. 46, p. 394). — *Produits de l'action d'un mélange d'acides azotique et sulfurique sur le benzoate d'orthonitrophényle.* — Lorsqu'on chauffe 2 grammes de benzoate d'orthonitrophényle avec un mélange de 15 centimètres cubes d'acide azotique ($D=1,52$) avec 15 centimètres cubes d'acide sulfurique ($D=1,82$), il se produit une vive réaction; le liquide, d'abord orangé, devient noir, puis jaune. Après un grand nombre de cristallisations dans l'eau, on obtient de petites aiguilles jaunes, fusibles à $142^{\circ},5$, qui ne sont autres que de l'acide métanitrobenzoïque. Les eaux-mères retiennent de l'acide picrique.

Benzoate de paranitrophényle. — Pour obtenir ce corps, on se sert du paranitrophénol extrait du résidu noir qu'on obtient dans la préparation de l'orthonitrophénol. On chauffe 10 grammes de paranitrophénol avec 10 grammes de chlorure de benzoyle: il se

produit une vive réaction qu'on achève en chauffant très légèrement; le liquide jaune résultant, versé dans l'eau, se prend en masse. On lave le produit à l'ammoniaque, puis à l'eau, et on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool ou dans l'éther de pétrole.

Ce corps, fusible à $142^{\circ},5$, est soluble à froid dans le chloroforme, à chaud dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'éther de pétrole, l'acide acétique, l'acétone, l'aniline.

Métanitrobenzoate de paranitrophényle. — On traite 2 grammes du corps précédent par 15 centimètres cubes d'acide azotique de densité 1,48, en chauffant légèrement. Le produit de la réaction, versé dans l'eau, se prend en masse. On le purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient de longues aiguilles soyeuses, incolores, fusibles à $135^{\circ},5$, très solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique chauds. La constitution de ce corps est établie par ce fait que la soude alcoolique le scinde en paranitrophénol, fusible à 114° , et en acide métanitrobenzoïque.

Métanitrobenzoate d'orthoparadinitrophényle, obtenu au moyen du benzoate de paranitrophényle. — On dissout à chaud 2 grammes de benzoate d'orthonitrophényle dans 15 centimètres cubes d'acide azotique de densité 1,53, et on verse la dissolution dans l'eau. On obtient une masse cristalline qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique. Le produit est identique au corps déjà décrit dans un mémoire antérieur (*Bull.*, t. 46, p. 394).

Produits de l'action des acides azotique et sulfurique sur le benzoate de paranitrophényle. — En traitant 2 grammes de benzoate de paranitrophényle par 15 centimètres cubes d'acide azotique ($D=1,52$) et 15 centimètres cubes d'acide sulfurique ($D=1,82$), on obtient, comme avec le benzoate d'orthonitrophényle, de l'acide métanitrobenzoïque et de l'acide picrique. A. FB.

Préparation de l'acide phénylacétique; W. STÄDEL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1949). — L'auteur recommande le procédé suivant pour obtenir rapidement de grandes quantités d'acide phénylacétique. On transforme le chlorure de benzyle en cyanure, et on emploie la portion du cyanure de benzyle qui bout à $210-235^{\circ}$. On ajoute, à 100 grammes de ce corps, 300 grammes d'un mélange de 3 volumes d'acide sulfurique concentré et de 2 volumes d'eau. On chauffe le mélange dans un ballon, et on cesse de chauffer dès que le dégagement de bulles de vapeur annonce le commencement de la réaction. Cette réaction est très vive, et on perdrait une forte proportion de cyanure de benzyle, si l'on n'avait

la précaution d'adapter au ballon un large tube à dégagement deux fois recourbé, pénétrant dans un flacon à deux tubulures renfermant de l'eau au-dessus de laquelle le tube à dégagement arrive sans y plonger. L'autre tubulure porte un entonnoir plongeant dans l'eau, et dont la portion évasée est obturée par une capsule de porcelaine destinée à prévenir le jaillissement de l'eau.

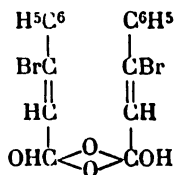
La réaction, qu'on achève en chauffant de nouveau, est terminée en moins de dix minutes. Le produit obtenu est lavé à l'eau froide, qui entraîne une petite quantité d'acide phénylacétique qu'on peut lui enlever par traitement à l'éther. Le rendement est de 71,5 0/0 de la quantité théorique. On peut, avec 800 grammes de chlorure de benzyle, préparer 615 grammes d'acide pur; on obtient en même temps 15 grammes de phénylacétamide.

A. FB.

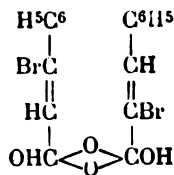
Sur l'isomérisie dans la série de l'acide cinnamique; E. ERLÉNMEYER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1936). —

Dès 1882, dans un travail fait en commun avec H. Stockmeier, l'auteur a obtenu, par addition d'acide bromhydrique à l'acide phénylpropiolique, un isomère des acides bromocinnamiques fusible à 153°,5, qui, traité par le carbonate de sodium, fournit du phénylacétylène, du β -bromostyrol ($C^6H^5.CBr=CH^2$) et de l'acide phénylpropiolique. En le traitant par l'acide sulfurique concentré, puis par l'eau, on obtient de l'acide benzoyleacétique et de la bromacétophénone. L'acide bromhydrique, à chaud, décompose cet acide avec formation d'acétophénone et d'une petite quantité d'aldéhyde phényléthylique; mais si on sature à 0° sa solution acétique par l'acide bromhydrique, on le transforme en un isomère fusible à 159-160°, que le chauffage avec l'acide bromhydrique décompose également en acétophénone et aldéhyde phényléthylique, mais en fournissant, de ce dernier corps, une plus grande quantité que l'acide fusible à 153°,5.

Suivant l'auteur, l'acide fusible à 153°,5 serait une combinaison de 2 molécules d'acide β -bromocinnamique tandis que l'autre acide, fusible à 159-160°, serait la combinaison d'une molécule d'acide β -bromocinnamique avec une molécule d'acide α : c'est ce qu'expriment les formules :

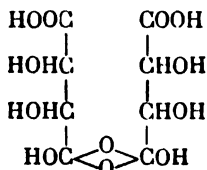


Acide fusible à 153°,5.

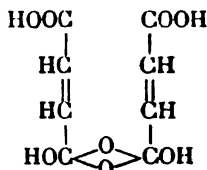


Acide fusible à 159-160°

L'auteur pense que ce genre d'isomérisie est assez répandu; pour lui, l'acide paratartrique est une combinaison analogue d'une molécule d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche, et l'acide fumarique une combinaison de deux molécules d'acide maléique, comme l'expriment les formules suivantes :



Acide paratartrique.



Acide fumarique.

A. FB.

Sur les acides méta- et para-isobutylbenzoïques, et sur l'isobutylbenzine; W. KELBE et G. PFEIFFER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1723). — D'après les recherches de l'un des auteurs, l'acide azotique étendu transforme le méta-isobutyltoluène

$\text{CH}_3^{(1)} - \text{C}_6\text{H}_4 - \left(\text{CH}_3 - \text{CH} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{(3)}$ en un acide contenant le même

nombre d'atomes de carbone, et non en acide métatoluylique. Les auteurs établissent dans le présent mémoire que c'est le groupe méthyle qui est oxydé, et que dans l'action du bromure d'isobutyle sur le toluène, en présence du bromure d'aluminium, il se produit deux isobutyltoluènes, méta et para, qui se comportent de même lorsqu'on les oxyde par l'acide azotique étendu.

1,250 grammes de toluène sec sont chauffés avec 250 grammes de bromure d'isobutyle, et 80 à 100 grammes de bromure d'aluminium; la liqueur obtenue, décantée et lavée à l'eau et à la sonde étendue, est distillée dans un courant de vapeur d'eau. Le produit de la distillation est séché et fractionné; on recueille la portion bouillant à 140-200°, et on l'oxyde par l'acide azotique étendu (1 vol. d'acide de densité 1,265 et 2 vol. d'eau). On épuise le produit d'oxydation par l'ammoniaque étendue, on filtre, on précipite les acides par l'acide chlorhydrique, on chauffe avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Le liquide distillé, qui retient en suspension à l'état solide la majeure partie des acides, alcalinisé par le carbonate de sodium, est concentré par évaporation, et décomposé par l'acide chlorhydrique. On sèche les acides ainsi séparés, et on les dissout dans l'éther de pétrole qui, par évaporation, laisse d'abord déposer l'acide para-isobutylbenzoïque, à l'état de prismes monocliniques

fusibles à 164°, puis l'acide méta-, à l'état de grandes aiguilles, fusibles à 127°.

ACIDE PARA-ISOBUTYLBENZOÏQUE $C^6H^4 \begin{smallmatrix} (COOH)_{(1)} \\ [CH^2-CH=(CH^3)^2]_{(4)} \end{smallmatrix}$. — Le

sel d'argent, obtenu en traitant le sel d'ammonium par le nitrate d'argent, est un précipité blanc floconneux.

L'*amide para-isobutylbenzoïque* s'obtient en traitant l'acide par le perchlorure de phosphore et l'ammoniaque; elle cristallise dans l'eau en longues et fines aiguilles, fusibles à 171°.

L'*acide nitropara-isobutylbenzoïque* cristallise dans l'eau en longues et fines aiguilles, fusibles à 161°. Son sel d'argent, traité par l'iodure de méthyle, fournit l'éther méthylique, qui est liquide.

Chauffé en tubes scellés, à 170-200°, avec de l'acide azotique étendu, l'acide para-isobutylbenzoïque fournit de l'acide téréphthalique.

ACIDE MÉTA-ISOBUTYLBENZOÏQUE $C^6H^4 \begin{smallmatrix} (COOH)_{(1)} \\ [CH^2-CH=(CH^3)^2]_{(3)} \end{smallmatrix}$. — Le

sel d'argent est légèrement soluble dans l'eau.

L'*amide* cristallise en fines aiguilles, fusibles à 130°.

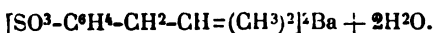
L'*acide nitrométa-isobutylbenzoïque* cristallise dans l'éther de pétrole en petites aiguilles fusibles à 140°; son éther méthylique est liquide.

L'acide azotique étendu transforme, à 170-200°, l'acide méta-isobutylbenzoïque en acide isophthalique.

Les deux acides dont les dérivés viennent d'être décrits, chauffés avec un excès de chaux éteinte, dans un tube à combustion et dans un courant d'hydrogène, fournissent tous deux le même corps, l'isobutylbenzine.

Isobutylbenzine $C^6H^5-CH^2-CH=(CH^3)^2$. — Après purification par distillation dans un courant de vapeur d'eau, ce corps se présente sous la forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique agréable, bouillant à 166°.

Isobutylbenzinesulfonate de baryum



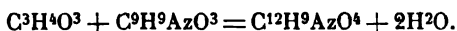
Ce corps cristallise en lamelles brillantes. Il est facile de le transformer en une *sulfamide*, qui cristallise en aiguilles fusibles à 137°.

L'*isobutylbenzinesulfonate de potassium* contient 1 molécule d'eau.

Oxydation de l'isobutylbenzine. Pour oxyder ce carbure par l'acide azotique étendu, il faut chauffer à 180-200°; on obtient de l'acide benzoïque fusible à 121°.

A. PS.

Sur une combinaison de l'acide pyruvique avec l'acide hippurique; A. HOFMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2554). — On fait digérer au bain-marie 6 grammes d'acide pyruvique, 11 grammes d'hippurate de sodium et 25 grammes d'anhydride acétique. On continue à chauffer jusqu'au moment où une prise d'essai ne donne plus avec la phénylhydrazine la réaction de l'acide pyruvique. On dissout le produit dans l'alcool et on étend d'eau la dissolution; il se fait un abondant précipité cristallin, qui est repris successivement par l'éther de pétrole et l'éther. Les cristaux purifiés fondent à 157°. Le corps ainsi préparé répond à la formule $C^{12}H^9AzO^4$. Il se forme d'après l'équation suivante :



Il est insoluble dans l'eau.

Ce nouveau corps a toutes les propriétés d'un acide, il donne des combinaisons avec les différentes bases; avec la baryte, il forme le composé $C^{12}H^9AzO^5Ba + 2H^2O$, qui perd son eau de cristallisation à 120-130°. C'est le sel d'un acide en $C^{12}H^9AzO^5$, mais on n'a pu parvenir à isoler ce dernier.

P. C.

Action du fluorure de silicium sur les bases organiques; C.-L. JACKSON et A.-M. COMEY; (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3194). — Le fluorure de silicium s'unit directement à l'aniline pour former le composé $(C^6H^5AzH^2)^3(SiF^1)^2$. Ce corps, découvert par Laurent et Delbos, cristallise en petites aiguilles blanches, se sublime sans fondre, est insoluble dans l'éther, la benzine, la ligroïne; avec l'eau ou avec l'alcool, il donne de l'hydrofluosilicate d'aniline. Les toluidines, la diphénylamine, la dibenzylamine réagissent aussi, et d'une manière analogue, avec le fluorure de silicium; la diméthylaniline et la quinoléine ne réagissent pas.

W. C.

Sur la sodiumphénylhydrazine; A. MICHAELIS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2448). — Le sodium se dissout à chaud dans la phénylhydrazine avec dégagement d'ammoniaque et formation d'aniline, suivant l'équation



La phénylhydrazine sodée peut être isolée en distillant le produit de la réaction à pression réduite et au bain d'huile, et en ayant soin de ne pas élever la température au-dessus de 200°. C'est une masse transparente, d'un jaune rougeâtre, qui tombe en déliques-

cence au contact de l'air. L'eau la décompose en soude et phénylhydrazine.

Traitée par le bromure d'éthyle, la sodiumphénylhydrazine se convertit en éthylphénylhydrazine dissymétrique $\text{C}^6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 > \text{Az} \cdot \text{AzH}^2$.

Le chlorure de benzyle la transforme en benzylphénylhydrazine $\text{C}^6\text{H}_5\text{C}_7\text{H}_7 \text{Az} \cdot \text{AzH}^2$. Il résulte de là pour la sodiumphénylhydrazine la formule de structure $\text{C}^6\text{H}_5\text{AzNa} \cdot \text{AzH}^2$

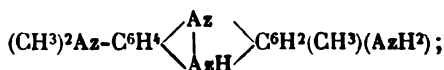
AD. F.

La phénazine (azophénylène) considérée comme substance - mère de matières colorantes ; A. BERNTHSEN et H. SCHWEITZER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2604). — On sait que l'action de la nitrosodiméthylaniline sur la métatoluylènediamine fournit un bleu de toluyène $\text{C}^{15}\text{H}^{18}\text{Az}^4 \cdot \text{HCl}$, quel'oxydation convertit ensuite en rouge de toluyène $\text{C}^{15}\text{H}^{16}\text{Az}^4 \cdot \text{HCl}$. Traité par l'acide nitreux, ce rouge perd AzH et se transforme en une base de la formule $\text{C}^{15}\text{H}^{15}\text{Az}^3$, qui présente de grandes analogies avec l'éurhodine $\text{C}^{17}\text{H}^{13}\text{Az}^3 \cdot \text{HCl}$. Elle cristallise en aiguilles d'un rouge grenat, sublimables sans altération, solubles en rouge dans l'alcool, en rougeâtre avec fluorescence jaune d'or dans l'éther, en violet dans les acides dilués, en rouge brun dans l'acide sulfurique : cette dernière solution passe par la dilution au vert, au bleu, puis au violet.

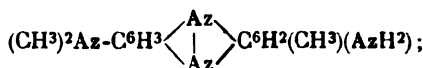
D'autre part, l'action de la p-phénylènediamine sur la m-toluylènediamine donne une matière colorante bleue, que les oxydants convertissent en une matière rouge : ces deux substances ne diffèrent évidemment du bleu et du rouge de toluyène que par la substitution d'un groupe AzH^2 à un groupe $\text{Az}(\text{CH}_3)^2$. Ce dernier rouge a pour composition $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{Az}^4 \cdot \text{HCl}$. Traité par l'acide azoteux, il se convertit en aiguilles jaunâtres, fusibles à 117-117°,5 et identiques avec la méthylphénazine $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ | \\ \text{Az} \end{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_3(\text{CH}_3)$, obtenue par Merz (*Bull.*, t. 47, p. 444) au moyen de la pyrocatechine et de l'o.-toluylènediamine.

Par suite, la base $\text{C}^{15}\text{H}^{15}\text{Az}^3$ doit être envisagée comme la diméthylamidométhylphénazine $\text{Az}(\text{CH}_3)^2 \cdot \text{C}^6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ | \\ \text{Az} \end{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_3(\text{CH}_3)$. Par suite encore, la méthylphénazine (et la phénazine elle-même) nous apparaît comme le noyau fondamental des matières colorantes du groupe du rouge de toluyène.

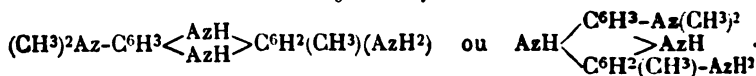
Des considérations qui précèdent, on déduit presque nécessairement les formules de constitution suivantes :



Bleu de toluylène.



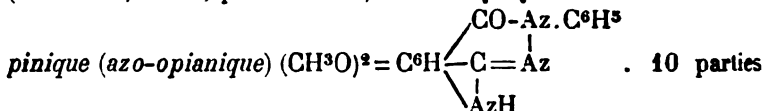
Rouge de toluylène.



* Leucobase du rouge de toluylène.

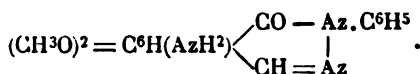
AD. F.

Dérivés de l'acide opianique; C. LIEBERMANN
(D. ch. G., t. 10, p. 2275-2287). — *Phénylhydrazide amidohémi-*



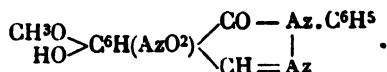
d'acide azo-opianique en suspension dans 30 à 40 parties d'alcool sont additionnées d'une solution de 7 parties de chlorhydrate de phénylhydrazine et de 10 parties d'acétate de sodium dans 80 à 100 parties d'eau, et le tout est chauffé pendant plusieurs heures dans un appareil à reflux. Le nouveau corps se dépose par le refroidissement en petites pyramides brillantes, du système quadratique; il fond à 222° et se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés.

Phénylhydrazide amido-opianique



On l'obtient en réduisant le composé précédent par l'étain et l'acide chlorhydrique. Ce corps cristallise dans l'alcool dilué en fines aiguilles, fusibles à 137-143°; il fournit un chlorhydrate qui se présente en aiguilles brillantes.

Phénylhydrazide norméthylnitro-opianique

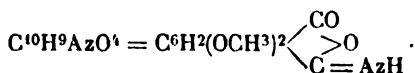


Lorsqu'on fait bouillir la phénylhydrazide nitro-opianique avec la potasse alcoolique, on voit bientôt se déposer un sel de potas-

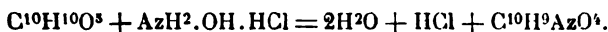
sium peu soluble dans l'alcool et très soluble dans l'eau. La décomposition de ce sel par l'acide chlorhydrique fournit un dépôt de lamelles brillantes et jaunes, fusibles à 191°, et répondant à la formule ci-dessus.

Le sel de potassium $C^6H(OCH^3)(OK)(AzO^3 \begin{smallmatrix} \swarrow CO-Az.C^6H^5 \\ \searrow CH=Az \end{smallmatrix})$ est une poudre rouge carmin.

Anhydride opianoximique (hémipinimide)



Ce corps prend naissance lorsqu'on chauffe dans un appareil à reflux une solution alcoolique d'acide opianique avec un léger excès de chlorhydrate d'hydroxylamine. La réaction est exprimée par l'équation



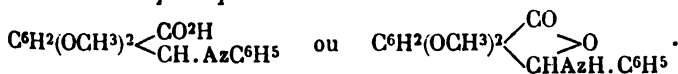
Il prend aussi naissance lorsqu'on chauffe l'acide hémipinique avec de l'ammoniaque jusqu'à fusion tranquille : ce dernier mode de formation établit sa constitution.

L'hémipinimide cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 228-230°, sublimables sans altération. Elle est soluble dans l'eau bouillante et dans l'acide sulfurique concentré, insoluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate de sodium. Les alcalis caustiques la dissolvent à froid; si l'on chauffe la solution, elle donne de l'ammoniaque et de l'acide hémipinique :



Par dissolution à froid dans la potasse concentrée, l'hémipinimide fournit une combinaison $C^{10}H^8O^4.AzK$ en cristaux confus, insolubles dans l'alcool absolu froid. Traitée en solution aqueuse par le nitrate d'argent, celle-ci donne l'hémipinimide argentique $C^{10}H^8O^4.AzAg$, précipité blanc peu soluble. Enfin, en chauffant à 150° cette dernière combinaison avec de l'iodure d'éthyle, on obtient l'hémipinimide éthylique $C^{10}H^8O^4.AzC^2H^5$, en belles aiguilles incolores, fusibles à 96-98°, très solubles dans l'alcool, l'acétone, la benzine. L'hémipinimide éthylique se produit également lorsqu'on décompose par la chaleur l'hémipinate d'éthylamine.

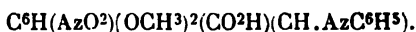
Acide anilido-opianique



On chauffe à l'ébullition, pendant dix minutes, parties égales

d'aniline et d'acide opianique, en solution acétique : on obtient par refroidissement des lamelles blanches, fusibles à 186-187°, répondant à la composition ci-dessus. Les alcalis et les acides dilués sont sans action sur ce corps; concentrés, ils le dédoublent en aniline et acide opianique.

Acide anilidonitro-opianique



— Même préparation, au moyen de l'acide nitro-opianique. Belles aiguilles jaunes, fusibles à 183-184°.

Le sel de potassium $\text{C}^6\text{H}(\text{AzO}^2)(\text{OCH}^3)^2(\text{CO}^2\text{K})(\text{CH}.\text{AzC}^6\text{H}^5)$ se présente en lamelles jaunes, peu solubles dans un excès d'alcali.

Acide nitrohémipinique $\text{C}^6\text{H}(\text{AzO}^2)(\text{OCH}^3)^2(\text{CO}^2\text{H})^2$. — On le prépare, en rendements presque théoriques, en chauffant pendant une heure au réfrigérant ascendant, un mélange d'acide nitro-opianique avec quatre fois son poids d'acide nitrique fumant.

Anhydride opianique $\frac{\text{C}^6\text{H}^2(\text{OCH}^3)^2(\text{CHO})\text{CO}}{\text{C}^6\text{H}^2(\text{OCH}^3)^2(\text{CHO})\text{CO}} > \text{O}$. — Ce composé, qui paraît identique avec le triopianide de Wegscheider (*Bull.*, t. 40, p. 242), se produit lorsqu'on chauffe l'acide opianique à 160° pendant deux heures dans un courant d'air sec; il cristallise dans l'acétone en aiguilles fusibles à 234°.

AD. F.

Dérivés de l'acide opianique; C. LIEBERMANN et S. KLEEMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2287-2299). — *Acide*

acétylopianique $\text{C}^6\text{H}^2(\text{OCH}^3)^2 \begin{matrix} \text{CO} \\ > \text{O} \\ \text{CH}(\text{OC}^3\text{H}^3\text{O}) \end{matrix}$. — On chauffe, pen-

dant quelques heures, un mélange d'acide opianique, d'acétate de sodium et d'anhydride acétique; on lave à l'eau froide, et on fait recristalliser dans l'eau bouillante. Aiguilles fusibles à 120-121°. Ce corps est dédoublé par les alcalis bouillants en acides acétique et opianique.

Acide acétylnitro-opianique $\text{C}^6\text{H}(\text{AzO}^2)(\text{OCH}^3)^2 \begin{matrix} \text{CO} \\ > \text{O} \\ \text{CH}(\text{OC}^3\text{H}^3\text{O}) \end{matrix}$.

— Cristaux jaunes, préparés par le même procédé que le corps précédent.

Acide propionylopianique $\text{C}^6\text{H}^2(\text{OCH}^3)^2 \begin{matrix} \text{CO} \\ > \text{O} \\ \text{CH}(\text{OC}^3\text{H}^5\text{O}) \end{matrix}$. — Belles aiguilles, fusibles à 111°.

Acide acétylazo-opianique (anhydro-acétamidohémipinique) $\text{C}^6\text{H}^6(\text{C}^3\text{H}^3\text{O})\text{AzO}^5$. — Aiguilles fusibles à 164° avec décomposition.

Acide anhydripropionamidohémipinique $C^{10}H^8(C^2H^3O)AzO^3$. — Cristaux fusibles à 139° , extrêmement instables.

Acide méconinacétique $C^6H^2(OCH^3)^2$ $\begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} >O \\ CH-CH^2-CO^2H \end{array}$. — On

chauffe pendant dix heures, au bain-marie, un mélange d'acides opianique (3 p.), acétique (2 p.), malonique (1,5 p.) et d'acétate de sodium (1,5 p.). Il se dégage de l'acide carbonique, et on voit se déposer par le refroidissement des aiguilles brillantes, fusibles à 167° .

Les sels d'argent $C^{12}H^{11}O^6Ag$, et de calcium $(C^{12}H^{11}O^6)^2Ca$ sont cristallisés.

L'éther éthylique $C^{12}H^{11}O^6$. C^2H^3 se présente en lamelles fusibles à $82^\circ,5$, solubles dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante.

L'éther méthylique $C^{12}H^{11}O^6$. CH^3 fond à 124° .

Chauffé avec de l'eau de baryte en excès, l'acide méconinacétique fixe une molécule d'eau et se convertit en opianylacétate de baryum $[C^6H^2(OCH^3)^2 \begin{array}{c} \diagup CO^2H \\ \diagdown \end{array} CH.OH-CH^2-CO^2]Ba$, qui cristallise en aiguilles brillantes. Le sel d'argent correspondant



est un précipité blanc cristallin : chauffé avec un excès d'iodure de méthyle, il se convertit en méconinacétate de méthyle. L'acide opianylacétique ne paraît pas pouvoir exister à l'état de liberté : la décomposition de ses sels donne son anhydride, l'acide méconinacétique.

Acide noroméconinacétique $C^6H^2(OH)^2$ $\begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} >O \\ CH-CH^2-CO^2H \end{array}$. — On

l'obtient en chauffant dans un appareil à reflux l'acide méconinacétique avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge ; il cristallise en longues lamelles fusibles à 228° . Sa solution ammoniacale réduit à froid le nitrate d'argent.

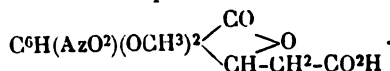
Le sel de baryum $C^6H^2(OH)^2 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} >O \\ CH-CH^2 \\ | \\ O-Ba-CO^2 \end{array}$ est jaunâtre ; il est an-

hydre à 120° .

L'éther éthylique $C^6H^2(OH)^2$ $\begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} >O \\ CH-CH^2-CO^2.C^2H^3 \end{array}$ se présente en

petits cristaux fusibles à 131° ; il réduit le nitrate d'argent un peu moins aisément que l'acide lui-même, et paraît former avec la ba-

ryte une combinaison analogue au noroméconinacétate de baryum.
Acide o-nitroméconinacétique



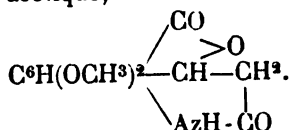
— On dissout l'acide méconinacétique dans l'acide nitrique fumant, et on précipite par l'eau. Cristaux incolores, fusibles à 176°.

Le sel de calcium ($\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{AzO}^8$), $\frac{1}{2}\text{Ba}$ forme des aiguilles jaunes.

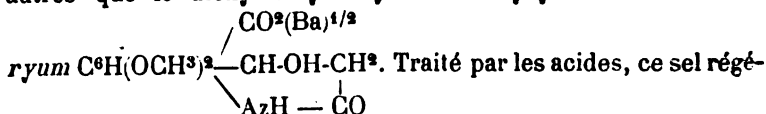
L'éther éthylique $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{AzO}^8 \cdot \text{C}^2\text{H}^5$ se présente en aiguilles brillantes, fusibles à 129°.

L'acide o-nitroméconinacétique donne, avec l'acide sulfurique concentré, une solution jaune qui passe à chaud au rouge cerise, et qui présente deux bandes d'absorption : l'une vers D, l'autre entre E et b, presque identiques avec celles de l'acide tétraméthoxylindigodicarbonique.

Traité à chaud par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'acide o-nitroméconinacétique se convertit en belles aiguilles incolores, fusibles avec décomposition vers 256°, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, et constituant la dioxyméthylhydrocarbostyryllactone



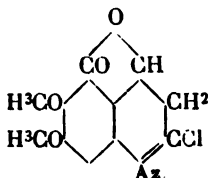
Chauffée avec de l'eau de baryte, cette lactone fixe une molécule d'eau, et se convertit en aiguilles brillantes, qui ne sont autres que le dioxyméthylhydrocarbostyrylcarbonate de baryum



nère la lactone.

Chauffée au-dessus de son point de fusion, la dioxyméthylhydrocarbostyryllactone perd de l'acide carbonique, et donne des produits vitreux, incolores, solubles dans l'eau bouillante, qui n'ont pas encore été étudiés.

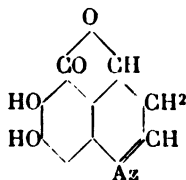
Dioxyméthylhydrochloroquinoléinelactone



On prépare ce corps en chauffant, à 165-170°, la dioxyméthylhydrocarbostyryllactone avec le double de son poids de perchlorure et un peu d'oxychlorure de phosphore; on traite ensuite par l'eau glacée et on fait cristalliser dans l'alcool. Aiguilles fusibles à 218° avec perte d'acide carbonique.

Chauffée pendant une demi-heure avec de l'eau de baryte, cette lactone fixe une molécule d'eau, et se convertit en un sel cristallisé, le *dioxyméthyl-dihydro-oxychloroquinoléinecarbonate de baryum* $C^9H^4(OCH^3)^2(OH)(Cl)Az(CO^2)^2Ba$.

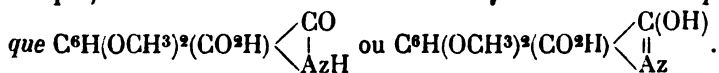
Dioxydihydroquinoléine-lactone



Cristaux fusibles avec décomposition à 220°, obtenus en chauffant à 120°, pendant une heure, la dioxyméthyl-dihydrochloroquinoléine-lactone avec un mélange d'acides acétique et iodhydrique.

AD. F.

Recherches sur l'acide azo-opianique; H. GRÜNE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2299-2306).—L'acide azo-opianique, préparé d'après les indications de Prinz (*Bull.*, t. 27, p. 377), fond en se décomposant à 200°, et non à 184°, comme l'avait indiqué cet auteur. L'étude de ses sels montre qu'on doit lui attribuer la formule $C^{10}H^9AzO^5$ et non $C^{20}H^{18}Az^2O^{10}$: ce n'est pas un dérivé azoïque, mais bien en réalité un acide *anhydro-o-amidohémipinique*,



Le sel de potassium $C^{10}H^9AzO^5K$ est une poudre cristalline blanche.

Le sel d'argent $C^{10}H^9AzO^5Ag$ est un précipité blanc.

L'éther éthylique $C^{10}H^9AzO^5.C^2H^5$ cristallise en aiguilles fusibles à 98°. L'éther méthylique fond à 127°.

Chauffé avec de l'eau de baryte, l'acide anhydro-o-amidohémipinique fixe 1 molécule d'eau et se convertit en *amidohémipinate de baryum*, $C^6H(OCH^3)^2(AzH^2)(CO^2)^2Ba$, poudre d'un jaune d'or, décrite par Prinz.

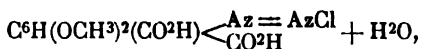
L'amidohémipinate de sodium $C^{10}H^9AzO^6Na^2 + 3H^2O$ cristallise en aiguilles blanches.

L'*amidohémininate de cuivre* $C^{10}H^9AzO^6Cu + 7H^2O$ se présente en étoiles vertes.

On n'a pas réussi à isoler l'acide amidohémininique lui-même à l'état solide.

L'*acide anhydrodiazohémininique* $C^6H(OCH^3)^2(CO^2H) \begin{matrix} < Az = Az \\ & CO - O \end{matrix}$ prend naissance lorsqu'on traite l'amidohémininate de sodium par le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique. C'est une poudre microcristalline, d'un jaune clair, qui détone par le choc, ou par une température de 140-150°.

Chauffé avec l'acide chlorhydrique, il se transforme en *chlorhydrate d'acide diazohémininique*



longues aiguilles incolores, qui se décomposent par l'eau, en régénérant l'acide anhydrodiazohémininique.

Le *sulfate d'acide diazohémininique* forme de petits prismes.

Le *nitrohémininate de potassium* $C^6H(OCH^3)^2(AzO^2)(CO^2K)^2$, qui n'avait pas été décrit jusqu'à ce jour, cristallise en prismes d'un jaune foncé, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *nitrohémininate d'argent* $C^6H(OCH^3)^2(AzO^2)(CO^2Ag)^2$ est un précipité jaune.

L'*anhydride nitrohémininique* $C^6H(OCH^3)^2(AzO^2) \begin{matrix} < CO \\ & CO \end{matrix} > O$ prend naissance lorsqu'on chauffe l'acide nitrohémininique à 160-165° pendant deux heures. Il cristallise dans la benzine en prismes d'un jaune clair, fusibles à 145°.

Réduit par le sulfate ferreux et l'ammoniaque, l'acide nitrohémininique fournit une solution d'où on peut précipiter de l'amidohémininate de cuivre.

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'acide nitrohémininique perd de l'acide carbonique et fournit un chlorhydrate cristallisé répondant à la formule $C^6H^2(OCH^3)^2(CO^2H)AzH^2 \cdot HCl$.

AD. F.

Dérivés de l'acide norométhyl-nitro-opianique;
M. ELBEL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2306). — *Acide norométhyl-nitro-opianique* $C^6H(AzO^2)_{(6)}(OCH^3)_{(4)}(OH)_{(3)}(CO^2H)_{(2)}(COH)_{(1)}$. — Ce corps obtenu par **Matthiessen** et **Foster** en traitant l'acide méthyl-noropianique par l'acide azotique, peut avantageusement être pré-

paré par l'action de l'acide iodhydrique, ou mieux encore de l'acide chlorhydrique sur l'acide nitro-opianique.

Acide norométhyl-o.-anhydro-amidohémipinique (*norométhylazo-opianique* $C^6H(OCH^3)_{(4)}(OH)_{(3)}(CO^2H)_{(2)} \begin{matrix} \diagup CO^{(1)} \\ | \\ \diagdown AzH^{(6)} \end{matrix}$. — On l'ob-

tient en réduisant l'acide norométhylnitro-opianique par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique; il cristallise en aiguilles incolores et soyeuses, fusibles avec décomposition à 174-175°, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans la benzine, insolubles dans l'éther et dans l'éther de pétrole.

Acide norométhyl-diacétyl-o.-anhydro-amido-hémipinique $C^6H(OCH^3)(OC^2H^3O)(CO^2H) \begin{matrix} \diagup CO \\ | \\ \diagdown AzC^2H^3O \end{matrix}$. — On chauffe le composé

précédent pendant une heure avec une partie d'acétate de sodium et 10 parties d'anhydride acétique. On obtient des aiguilles fusibles à 205°, solubles dans l'alcool et dans la benzine. Abandonné à lui-même, ce corps perd spontanément un de ses groupes acétyle, et se convertit en *acide norométhylmonacétyl-o.-anhydro-amido-*

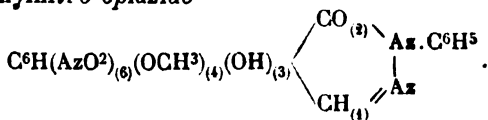
hémipinique $C^6H(OCH^3)(OC^2H^3O)(CO^2H) \begin{matrix} \diagup CO \\ | \\ \diagdown AzH \end{matrix}$.

Norométhylnitro-opianylphénylhydrazine



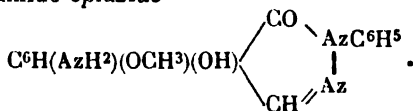
Aiguilles rouges, fusibles avec décomposition à 178-179°, préparées en traitant une solution aqueuse d'acide norométhylnitro-opianique par un mélange de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'acétate de sodium à la température de 60°.

Norométhylnitro-opiazide

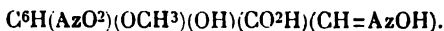


On fait bouillir le composé précédent avec de l'acide acétique cristallisable, puis on précipite par l'eau et par l'alcool. On obtient ainsi des lamelles rhombiques, brillantes, d'un jaune citron, fusibles à 191°.

Traitée en solution potassique par un excès de potasse concentrée, la norométhylnitro-opiazide fournit un précipité floconneux, d'un jaune orange, très soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool absolu, et répondant à la formule $C^{15}H^{10}Az^3O^5K$.

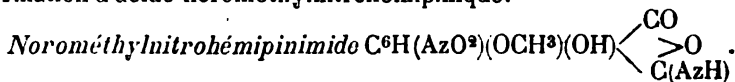
Norométhylamido-opiazide

On fait bouillir pendant une heure une solution ammoniacale de norométhylnitro-opiazide avec du sulfate ferreux, on filtre, et on épuise le précipité par l'alcool. On obtient ainsi des prismes presque incolores, légèrement verdâtres.

Acide norométhylnitro-opianoximique

On fait bouillir une solution aqueuse d'acide norométhylnitro-opianique avec un mélange de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de sodium ; on obtient ainsi des aiguilles jaunes et brillantes, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, qui se décomposent à 252°.

Ce corps se dissout dans la potasse avec perte d'ammoniaque et formation d'acide norométhylnitrohémipinique.



— Ce composé prend naissance lorsqu'on chauffe pendant une demi-heure une solution alcoolique d'acide norométhylnitro-opianique avec un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine ; on peut aussi l'obtenir en chauffant l'acide norométhylnitro-opianoximique avec de l'acide acétique cristallisable ; il se présente en aiguilles jaunes, fusibles avec décomposition à 252°.

Acide norométhylnitrohémipinique

Il se produit à l'état de sel acide de potassium lorsqu'on traite par la potasse l'un ou l'autre des deux composés précédents. Il cristallise en aiguilles soyeuses, presque blanches, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 220°.

Le sel acide de potassium $\text{C}^6\text{H}(\text{AzO}^2)(\text{OCH}^3)(\text{OH})(\text{CO}^2\text{H})(\text{CO}^2\text{K})$ se présente en beaux prismes rougeâtres, peu solubles dans l'eau froide.

Le sel de baryum $\text{C}^6\text{H}(\text{AzO}^2)(\text{OCH}^3)(\text{OH})(\text{CO}^2)^2\text{Ba}$ est un précipité jaune, qu'on obtient en traitant par le chlorure de baryum la solution ammoniacale neutre de l'acide.

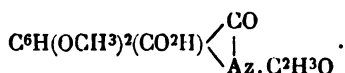
AD. F.

Recherches sur la constitution de l'acide azo-opianique ; C. LIEBERMANN (D. ch. G., t, 19, p. 2920).

— Les recherches antérieures de l'auteur l'avaient amené à envi-

sager l'acide azo-opianique comme l'anhydride de l'acide o.-amidohémipinique; on n'a pas réussi jusqu'à ce jour à convertir l'acide o.-amidohémipinique en acide azo-opianique par déshydratation directe; mais l'auteur est parvenu à préparer le même acide acétylazo-opianique en partant soit de l'acide azo-opianique, soit de l'acide o.-amidohémipinique.

On a indiqué dans une note précédente la préparation de l'acide acétylazo-opianique au moyen de l'acide azo-opianique; pour l'obtenir au moyen de l'acide o.-amidohémipinique, il suffit de faire bouillir, pendant quelques minutes, un mélange d'anhydride acétique, d'acétate de sodium sec et d'o.-amidohémipinate de sodium, et de faire recristalliser le produit de la réaction dans l'éther de pétrole. On obtient ainsi des aiguilles fusibles à 165°, répondant à la formule



Chauffé pendant quelques instants avec de la potasse, l'acide acétylazo-opianique se convertit en *acide acétylortho-amidohémipinique* $\text{C}^6\text{H}(\text{OCH}^3)^2(\text{CO}^2\text{H})^2(\text{AzH. C}^2\text{H}^3\text{O}) + \text{H}^2\text{O}$; celui-ci cristallise en aiguilles incolores, qui jaunissent à 150° et fondent en se décomposant à 160-170°. Chauffé pendant quelque temps à 125°, l'acide acétyl-o.-amidohémipinique repasse partiellement à l'état d'acide acétylazo-opianique.

AD. F.

Sur un isomère de l'hémipinimide; C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2923). — L'auteur a montré dans une note antérieure (*Bull. soc. chim.*, t. 47, p. 703) que l'acide opianique, chauffé avec une solution alcoolique bouillante de chlorhydrate d'hydroxylamine, fournit de l'hémipinimide $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{AzO}^4$. Si l'on effectue la réaction à la température ordinaire, on obtient un isomère de ce composé, l'*anhydride opianoximique* $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{AzO}^4$. Ce dernier cristallise dans la benzine ou dans l'éther de pétrole en longues aiguilles fusibles à 114-115°, avec un dégagement de chaleur considérable et transformation isomérique du produit en hémipinimide, fusible à 227-229°.

Chauffé longtemps avec de l'eau, l'anhydride opianoximique finit par se dissoudre, en se transformant pour la majeure partie en *hémipinate acide d'ammonium* $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OCH}^3)^2\text{CO}^2\text{H}(\text{CO}^2\text{AzH}^4) + \text{H}^2\text{O}$.

On a cherché à obtenir l'éther opianoximique en traitant à froid l'éther opianique par une solution alcoolique de chlorhydrate d'hy-

droxylamine ; mais il s'élimine de l'alcool dans la réaction, et l'on n'obtient en réalité que de l'anhydride opianoximique. AD. P.

Sur les acides coumarone- α -carboniques, A. HANTZSCH et E. LANG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1298). — Si l'on traite par une quantité convenable de brome la *diméthylcoumarine*, dissoute dans le sulfure de carbone, on obtient un précipité formé d'aiguilles soyeuses, qui constituent le dérivé monobromé de ce corps $C^{11}H^9BrO^2$.

Ce produit, traité par une dissolution alcoolique de potasse, est modifié, et si l'on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, il se précipite l'*acide diméthylcoumarilique* $C^9H^4(CH^3)_2O^3$; ce corps est en petits prismes ou en tables fusibles à 224-225°, décomposables à une température un peu plus élevée.

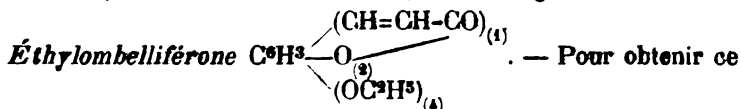
D'autre part, l'action de l'éther acétylacétique monochloré sur le paracrésol sodé fournit l'*éther diméthylcoumaronecarbonique* $C^{13}H^{14}O^3$, fondant à 55° et bouillant sans décomposition à 278-300° sous 728 millimètres de pression. Cet éther peut facilement être transformé en *acide diméthylcoumaronecarbonique* $C^9H^4(CH^3)_2O^3$, identique avec l'*acide diméthylcoumarilique*. P. C.

Contribution à l'étude de l'ombelliférone; W. WILE et P. BECK (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1777). — L'un des auteurs a déjà signalé, dans ses travaux sur l'esculétine (t. 39, p. 360 et t. 42, p. 543), l'existence de deux acides diméthylombelliques, α et β ; l'étude de ces isomères, des acides diéthylombelliques et des dérivés bromés de l'ombelliférone, fait l'objet du présent mémoire.

Préparation de l'acide α -diméthylombellique. — On fait réagir à froid, pendant douze à dix-huit heures, en vase scellé et après avoir agité fortement, 4 grammes d'hydrate de potassium et 50 centimètres cubes d'alcool méthylique avec 5 grammes de méthylombelliférone et 10 grammes d'iodure de méthyle. Le produit de la réaction est évaporé au bain-marie, presque à sec et traité après refroidissement par un léger excès d'acide chlorhydrique. On traite ensuite la masse huileuse obtenue par le bicarbonate de sodium et l'eau, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique ; on filtre et on ajoute de l'acide chlorhydrique, qui sépare une masse gommeuse ne tardant pas à se solidifier. Cette masse est broyée avec du carbonate de sodium étendu, et par traitement à l'acide chlorhydrique, la liqueur filtrée fournit une masse cristalline brune, qu'on lave avec une petite quantité d'alcool, et qu'on fait cristalliser

dans l'alcool. On obtient ainsi l'acide α -diméthylombellique pur, fusible à 138°.

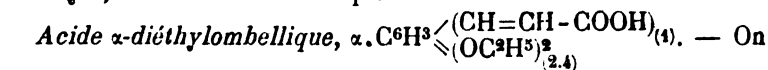
Le sel de baryum $(C^{11}H^{11}O^4)^2Ba + 2H^2O$, cristallise en belles aiguilles groupées concentriquement, légèrement rougeâtres ; le sel de calcium, masse cristalline blanche, contient également $2H^2O$.



corps, on chauffe au bain-marie, pendant deux à trois heures, 1 molécule (25 gr) d'ombelliférone et 1 molécule (8 gr,65) d'hydrate de potassium avec 1 molécule (30 gr) d'iodure d'éthyle. Après avoir chassé l'alcool par distillation, on verse la masse dans l'eau. Les cristaux brunâtres qui se séparent se présentent, après purification par cristallisation, sous la forme de lamelles rougeâtres, qui fondent à 88° en donnant un liquide incolore, doué de l'odeur de la coumarine.

Cet éther est très soluble dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique cristallisable, presque insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'éther ; sa solution alcoolique étendue présente une fluorescence bleue. Il n'est pas distillable dans un courant de vapeur d'eau. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré ; l'eau le reprécipite sans altération de la solution jaune obtenue. Il se dissout également à l'ébullition dans les alcalis et dans les carbonates alcalins, et est reprécipité par les acides.

Comme l'éther méthylique, il donne, avec la potasse et l'iodure d'éthyle, deux acides isomériques.



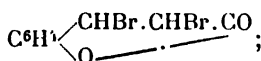
peut préparer ce corps comme l'acide α -diméthylé, avec 5 grammes d'éthylombelliférone, 4 grammes d'hydrate de potassium et 10 grammes d'iodure d'éthyle. La réaction se fait à froid ; mais, comme l'acide ne se transforme pas très facilement en son isomère, on peut aussi l'obtenir en chauffant en tubes scellés, à 100°, 1 molécule d'éthylombelliférone avec 1 molécule de sodium dissous dans l'alcool et 1 molécule d'iodure d'éthyle. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu, on obtient des lamelles brillantes, jaunâtres, fusibles à 106°,5, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude.



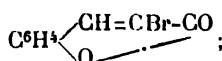
chauffe en tubes scellés, à 150° pendant six heures, 2^{gr}, 5 de sodium dissous dans l'alcool avec 10 grammes d'éthylombelliférone et 9 grammes d'iodure d'éthyle. Après avoir ajouté de l'eau et chassé l'alcool, on filtre et on ajoute de l'acide chlorhydrique. Il se précipite une masse brune, qu'on fait bouillir avec du carbonate de baryum et de l'eau. L'acide obtenu en traitant le sel de baryum par l'acide chlorhydrique, cristallisé dans l'alcool, est incolore et fond à 200°. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, moins soluble dans l'alcool que son isomère. Il se dissout sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré, en donnant une solution jaune.

On peut également obtenir l'acide β en faisant fondre l'acide α et le maintenant pendant quelque temps en ébullition.

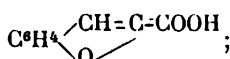
ACTION DU BROME SUR LES ÉTHERS A RADICAL ALCOOLIQUE DE L'OMBELLIFÉRONNE. — Comme l'a montré Perkin, la coumarine en solution sulfocarbonique fixe 2 atomes de brome, pour donner un dibromure (I) qui perd facilement 1 molécule d'acide bromhydrique, en se transformant en α -monobromocoumarine (II). Ce corps peut encore perdre de l'acide bromhydrique sous l'influence de la potasse, en fournissant l'acide coumarilique de Beilstein (III), à la fois acide et γ -lactone, comme l'ont montré Fittig et Ebert, lequel acide, distillé sur de la chaux, se transforme en un styrol, la coumarone (IV). C'est ce qu'expriment les quatre formules suivantes :



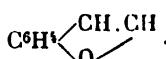
I.



II.

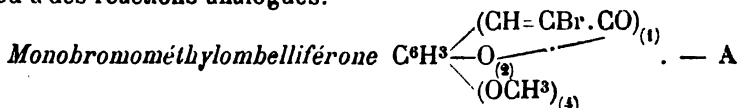


III.



IV.

Les éthers méthylique et éthylique de l'ombelliférone donnent lieu à des réactions analogues.



5 grammes de méthylombelliférone dissous dans un litre de sulfure de carbone, on ajoute 5 grammes de brome dissous dans le sulfure de carbone. Au bout de douze heures, on distille le sulfure de carbone, on dissout le résidu dans l'alcool bouillant, et on le décolore au noir animal. Par le refroidissement, on obtient de longues aiguilles blanches, fusibles à 154-154°, 5, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool chaud et dans l'éther; la solution alcoolique

étendue présente une fluorescence verte. Par le chauffage, il se produit une odeur rappelant la coumarine.

Acide p.-méthoxycoumarilique $C^6H^3 \begin{array}{l} \diagup CH=C-COOH \\ O \\ \diagdown OCH^3 \end{array}$. — On in-

troduit le corps précédent par petites portions dans de la potasse alcoolique bouillante, de concentration moyenne. On verse dans l'eau le produit de la réaction, on chasse l'alcool, et on ajoute de l'acide chlorhydrique. L'acide se précipite à l'état de flocons blancs; on le purifie en le transformant en sel de baryum. Il cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles blanches, fusibles à 195,5-196°,5, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau même bouillante, difficilement distillables dans un courant de vapeur d'eau.

Le sel de baryum, masse cristalline blanche, renferme $4H^2O$.

Acide p.-méthoxyhydrocoumarilique $C^6H^3 \begin{array}{l} \diagup CH^2.CH.COOH \\ O \\ \diagdown OCH^3 \end{array}$.

— Pour obtenir ce corps, on abandonne le précédent, dissous dans le carbonate de sodium étendu, en présence d'un excès d'amalgame de sodium, pendant dix-huit heures. La liqueur, filtrée et acidifiée par l'acide chlorhydrique, abandonne à l'éther un corps que l'on purifie par cristallisation dans l'eau. On obtient des prismes fusibles à 114°, solubles dans les dissolvants usuels. Cet acide peut être distillé dans un courant de vapeur d'eau.

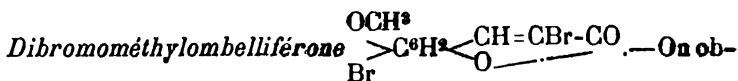
P.-méthoxycoumarone $C^6H^3 \begin{array}{l} \diagup CH=CH \\ O \\ \diagdown OCH^3 \end{array}$. — Le sel d'argent de

l'acide méthoxycoumarilique, chauffé dans un courant d'acide carbonique, fournit une huile brune qui, purifiée, bout à 178-180°. C'est un liquide incolore, très réfringent, plus dense que l'eau, insoluble dans les alcalis, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, très facilement distillable dans un courant de vapeur d'eau.

Monobrométhylombelliférone. — Ce corps, dont la formule et la préparation sont analogues à celles du dérivé méthylé, cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 115°,5, assez solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Sa solution alcoolique étendue présente une fluorescence violette intense.

Acide p.-éthoxycoumarilique. — Longues aiguilles, fusibles à 162-163°.

Acide p.-éthoxyhydrocoumarilique. — Aiguilles blanches, fusibles à 119°.



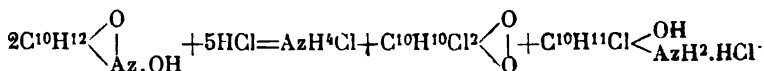
tient ce corps en traitant par un excès de brome la méthylombelliférone dissoute dans l'acide acétique cristallisable. Il se dépose sous la forme d'aiguilles jaunes, dont la quantité augmente par l'addition d'alcool au produit de la réaction. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles incolores, fusibles à 249-251°.

Dibromo-éthylombelliférone. — Ce corps, préparé de la même manière que le précédent, fond à 216°.

Des recherches ultérieures indiqueront quelle est la position du second atome de brome dans la molécule des deux composés qui viennent d'être décrits.

A. FB.

Recherches sur les quinonoximes; J. SUTKOWSKI (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2314). — Le nitrosothymol (thymoquinone-monoxime), dissous dans l'acide chlorhydrique fumant et froid, fournit au bout de quelques jours un précipité jaune, formé d'un mélange en proportions moléculaires de *dichlorothymoquinone* (fusible à 105°) et de *chlorhydrate de monochloramidothymol*. La réaction est la suivante :



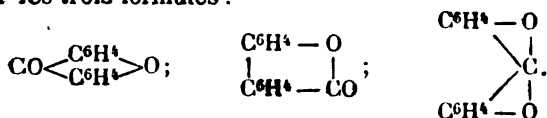
Si l'on chauffe le mélange de ces deux corps avec de l'acide acétique cristallisable, il se produit une belle matière colorante rouge, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique, l'alcool, l'éther, la benzine, soluble en bleu dans l'ammoniaque et dans les alcalis, et ayant pour composition $\text{C}^{30}\text{H}^{35}\text{Cl}^3\text{Az}^2\text{O}^3$. La dichlorothymoquinone agit dans cette réaction comme oxydant, et se convertit en dichlorothymohydroquinone. On peut la remplacer par le chloranile, qui se transforme en tétrachlorohydroquinone.

Le p.-amidothymol, chauffé avec du chloranile et de l'acide acétique, se comporte d'une manière analogue. Il fournit une matière colorante rouge, semblable à la précédente, et ayant pour composition $\text{C}^{30}\text{H}^{38}\text{Az}^2\text{O}^3$.

AD. F.

Sur le groupe de l'euxanthone; C. GRAEBE et A. FREY (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2607). — On sait que les corps du groupe de l'euxanthone sont des dérivés de l'oxyde de diphény-

lènecarbonyle ; or, cette dernière substance a été représentée tour à tour par les trois formules :



Laquelle de ces trois formules faut-il conserver ? C'est ce qu'ont cherché à déterminer les auteurs du présent mémoire.

Orthodioxxybenzophénone $\text{CO}(\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH})^2$. — Ce composé a été obtenu par R. Richter (*Bull.*, t. 43, p. 281), en fondant avec de la potasse l'oxyde de diphénylènecarbonyle. Les indications de cet auteur sont exactes. Il convient de les compléter en ajoutant que le corps en question distille entre 330 et 340° en perdant de l'eau et en régénérant en partie l'oxyde de diphénylènecarbonyle.

La *combinaison potassique*, qui ne renferme d'après Richter qu'un seul atome de métal, aurait en réalité pour formule $\text{CO}(\text{C}^6\text{H}^4\text{OK})^2$. Elle se dissout dans le carbonate de potassium, mais en est précipitée par un excès de gaz carbonique.

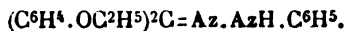
Chauffée au bain-marie avec un excès de phénylhydrazine en solution alcoolique, la dioxxybenzophénone fournit des lamelles incolores, fusibles à 152°, solubles dans la potasse, et ayant pour formule $(\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH})^2\text{C} = \text{Az} - \text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5$.

Le dérivé qu'elle fournit avec l'hydroxylamine se présente en longues aiguilles blanches, fusibles à 99°.

L'*éther méthylique* $\text{CO}(\text{C}^6\text{H}^4.\text{OCH}^3)^2$, déjà décrit par Richter, fond à 104° et non à 98°. La potasse alcoolique est sans action sur lui à 150°.

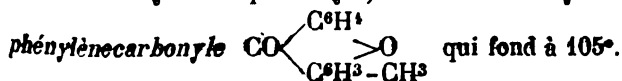
Traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine en solution dans l'alcool faible, il fournit un dérivé fusible à 188°, ayant pour composition $(\text{C}^6\text{H}^4.\text{OCH}^3)^2\text{C} = \text{Az}.\text{OH}$.

L'*éther diéthylique* $\text{CO}(\text{C}^6\text{H}^4.\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ fond à 109° ; il se présente en aiguilles incolores. Chauffé à 200° avec la phénylhydrazine, il fournit des lamelles fusibles à 114° de la formule



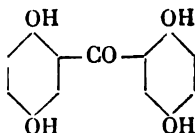
L'*éther diacétique* $\text{CO}(\text{C}^6\text{H}^4.\text{OC}^2\text{H}^3\text{O})^2$, décrit par Richter, fond à 90° et non à 83°.

Seifert (*Bull.*, t. 45, p. 605) a indiqué un procédé de préparation de l'oxyde de diphénylènecarbonyle, fondé sur l'action de la chaleur sur le salicylate de phényle. En substituant dans cette préparation le salicylate de p.-crésyle, on obtient un *oxyde de toluylène-*



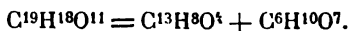
Le salicylate d' α -naphtyle fournit de même l'oxyde d' α -naphtylène-phénylène-carbonyle $\text{CO} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \text{C}_{10}\text{H}_7 \rangle \text{O}$ fusible à 155° ; et le salicylate de β -naphtyle, l'oxyde de β -naphtylène-phénylène-carbonyle, fusible à 140° . Il se dégage dans ces préparations du gaz carbonique, et il distille un mélange de phénol et de paracrésol, ou de phénol et d' α - ou de β -naphthol.

Acide euxanthonique. — On sait que Baeyer a obtenu ce composé en soumettant l'euxanthone à une fusion ménagée avec de la potasse: l'euxanthone étant un oxyde de dioxydiphénylène-carbonyle, on doit supposer que l'acide euxanthonique est une tétroxybenzophénone. Les auteurs ont d'ailleurs obtenu un dérivé acétylé qui confirme cette conclusion. Si l'on se rappelle en outre qu'une fusion complète avec la potasse convertit l'acide euxanthonique en hydroquinone, on est fatalement conduit à lui attribuer la constitution



AD. F.

Sur la formation de l'acide euxanthique au moyen de l'euxanthone dans l'organisme animal; St. de KOSTANECKI (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2918). — On sait, d'après Spiegel, que l'acide euxanthique, chauffé à 130 - 140° avec de l'acide sulfurique à 2 0/0, se dédouble en euxanthone et acide glycuronique, suivant l'équation



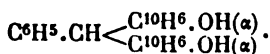
Les recherches de Schmiedeberg ayant montré d'autre part que l'ingestion de phénol fait apparaître, dans les urines, de l'acide phénylglycuronique, et que le camphre s'élimine à l'état d'acide camphoglycuronique, l'auteur a été conduit à penser que l'euxanthone se transformerait dans l'organisme en acide euxanthique: c'est ce qu'a confirmé l'expérience faite sur un lapin.

L'urine d'un lapin auquel on avait ingéré de l'euxanthone fut traité par la mixture magnésienne et l'ammoniaque; le précipité d'un jaune clair, traité par l'acide chlorhydrique chaud, fournit de l'acide euxanthique, qu'on peut purifier aisément en le transformant en sel ammoniacal.

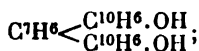
AD. F.

Action des aldéhydes sur les phénols; L. CLAISEN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3316). — L' α -naphthol se combine avec l'al-

déhyde benzoïque pour former un composé blanc pulvérulent, que l'auteur considère comme un *benzaldi- α -naphtol*



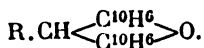
Le β -naphtol fournit, dans les mêmes conditions, un composé cristallisé, fusible à 203-205°, $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OC}^{10}\text{H}^7 \\ \text{OC}^{10}\text{H}^7 \end{smallmatrix}$; c'est un *benzal-glycoldinaphtylacétal*. Il se transforme facilement en



et perd ensuite 1 molécule d'eau. Le produit de cette réaction est un *oxyde de benzaldinaphtyle* $\text{C}^7\text{H}^6 < \begin{smallmatrix} \text{C}^{10}\text{H}^6 \\ \text{C}^{10}\text{H}^6 \end{smallmatrix} > \text{O}$, fusible à 189-190°, insoluble dans les alcalis.

Avec l'aldéhyde éthylique on peut conduire la réaction de manière à obtenir, soit l'*éthylidènedinaphtylacétal* $\text{C}^2\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{OC}^{10}\text{H}^7 \\ \text{OC}^{10}\text{H}^7 \end{smallmatrix}$, soit l'*oxyde d'éthylidène- β -dinaphtyle* $\text{C}^2\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{C}^{10}\text{H}^6 \\ \text{C}^{10}\text{H}^6 \end{smallmatrix} > \text{O}(\beta)$.

Ces deux composés sont bien cristallisés, insolubles dans les alcalis; le premier fond à 200-201°; le second à 173°. On voit donc que l' α -naphtol donne, avec les aldéhydes, des produits de condensation en $\text{R}.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{C}^{10}\text{H}^6.\text{OH} \\ \text{C}^{10}\text{H}^6.\text{OH} \end{smallmatrix}$; le β -naphtol fournit, au contraire, des anhydrides internes, de formule générale



w. œ.

Sur quelques acides chloronaphtaline-sulfoniques; P.-T. CLÈVE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 72). — L'acide $\alpha_1=\alpha_2$ chloronaphtaline-sulfonique $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{ClSO}^3\text{H}$ se prépare en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'acide diazo- α -naphtaline-sulfonique; en saturant par le carbonate de potassium, on observe la formation d'un précipité lourd, amorphe et insoluble dans l'eau, qui paraît être le sel de potassium d'un acide chlorosulfonique-sulfoné $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{ClSO}^2.\text{C}^{10}\text{H}^6\text{SO}^3\text{K}$.

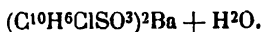
En traitant par le perchlorure de phosphore le sel de potassium de l'acide chloronaphtaline-sulfonique et décomposant le chlorure formé par l'eau à 130°, on obtient l'acide libre en cristaux tubulaires, incolores, assez solubles, qui, dans l'air sec, perdent 2 molécules d'eau. Cet acide se décompose lentement à 100-110° en perdant de l'acide sulfurique.

Le sel de potassium $C^{10}H^6ClSO^3K$, desséché à 100° , est en aiguilles brillantes et anhydres.

Le sel de sodium cristallise en houppes légères.

Le sel d'argent se dépose de sa solution aqueuse bouillante en paillettes anhydres, très peu solubles dans l'eau froide.

Le sel de baryum séché à 100° a pour formule



C'est une poudre cristalline, peu soluble.

L'éther éthylique est en gros prismes fusibles à 46° .

Le chlorure $C^{10}H^6ClSO^2Cl$ fond à 95° ; l'amide cristallise dans l'alcool en houppes brillantes et peu solubles, fusibles à 226° .

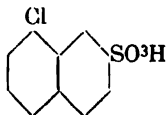
L'acide $\alpha_1-\alpha_2$ chloronaphtaline-sulfonique était connu depuis les recherches de K. Arnell; il cristallise en feuillettes argentés; son chlorure fond à 95° ; l'éther éthylique à 104° ; l'amide à 187° .

L'acide α -chloronaphtaline- β -sulfonique (probablement $\alpha_1 = \beta_1$) s'obtient en réduisant par le sulfate ferreux l'acide β -nitronaphtaline-sulfonique (*Bull. Soc. ch.*, t. 26, p. 444); l'acide amidé qui se produit ainsi est transformé en acide chlorosulfonique par la méthode de Sandmeyer.

L'acide libre, très soluble, cristallise en tables rhombiques incolores; le sel de potassium, peu soluble dans l'eau froide, se sépare de sa solution bouillante en tables légères et brillantes.

Le sel de baryum $(C^{10}H^6ClSO^3)^2Ba + H^2O$ forme une poudre cristalline, peu soluble; l'éther éthylique fond à 111° , le chlorure à $114-115^\circ$, l'amide à 216° .

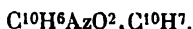
La formule



semble rendre compte des réactions que présente l'acide libre.

CH. C.

Sur un nouveau diamidodinaphtyle; P. JULIUS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2549). — On dissout 10 grammes de dinaphtyle dans 150 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, puis on ajoute à la dissolution 20 grammes d'acide nitrique concentré ($D=1,3$). Le mélange se colore en brun foncé, et après quelques heures il se dépose, au sein du liquide, des feuillettes jaunes, qu'on recueille et qu'on purifie par cristallisation dans la benzène.

Ces cristaux constituent le *mononitrodinaphtyle*

Il est en jolies feuilles jaune orangé fondant à 188°, facilement solubles dans la benzine et dans l'acide acétique cristallisable, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther.

On obtient facilement un dérivé dinitré, en chauffant pendant quelque temps à 60° un mélange de 10 grammes de dinaphtyle, 150 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, et 80 grammes d'acide nitrique concentré. Le précipité, purifié comme ci-dessus, est le *dinitrodinaphtyle* ($\text{C}^{10}\text{H}^6\text{AzO}^3$)². Il se présente en volumineuses aiguilles, fondant à 280°.

Ce dérivé dinitré peut se réduire aisément. A cet effet, on en dissout 10 grammes dans 200 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, et on ajoute un peu d'acide chlorhydrique concentré et 50 grammes de zinc. Quand tout le zinc est dissous, on filtre et on ajoute à la liqueur un excès d'acide chlorhydrique concentré; il se précipite des flocons qui, après plusieurs cristallisations, présentent la constitution du *chlorhydrate de diamidodinaphtyle* ($\text{C}^{10}\text{H}^6\text{AzH}^2$)²·2HCl. Ce sel est facilement soluble dans l'eau, difficilement dans l'acide chlorhydrique concentré.

Ce chlorhydrate, traité par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium fondu, donne le *dérivé acétylé* ($\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{Az}^2$)($\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$)².

P. C.

Sur des dérivés du furfurane dans la série du phénanthrène, A. HANTZSCH et G. PFEIFFER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1301). — On obtient ces composés en faisant agir l'éther acétylacétique monochloré sur les naphthols sodés.

Le mode opératoire très simple est le même que celui qui a servi déjà à Hantzsch et Lang à préparer des dérivés analogues dans la série de la naphthaline.

I. *Éther méthyl- α -naphtofurfurano-carbonique* $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^3$. — Fond à 108°; facilement soluble dans l'éther et dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid; chauffé avec une solution alcoolique de potasse, il se transforme en *acide méthyl- α -naphtofurfurano-carbonique* $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}(\text{CH}^3)(\text{COOH})$. Il constitue une poudre cristalline formée de tables microscopiques, dont les dissolutions ne sont pas fluorescentes. Il fond à 243-245°, en brunissant et dégageant de l'acide carbonique. Chauffé lentement, il se sublime partiellement.

Ses sels sont difficilement solubles, sauf les sels alcalins qui cristallisent en aiguilles; les autres sont amorphes.

Méthyl- α -naphtofurfurane $C^{12}H^7(CH^3)_2O$. — On le prépare aisément par la distillation sèche de l'éther qu'on vient de décrire; il passe une huile jaune, douée d'une fluorescence verte, qui bout à 297-299° et qui reste liquide à la température ordinaire. Dans un mélange réfrigérant elle se solidifie à -12° et fond alors à 34-35°.

Ce furfurane est soluble dans les solvants habituels et se sépare en une huile qui se concrète instantanément par l'addition d'un cristal de la substance.

Il est doué d'une odeur aromatique et se volatilise lentement à la température ordinaire. La vapeur d'eau l'entraîne facilement; il se résinifie à l'air. Il réduit le nitrate d'argent à chaud.

Tous ces dérivés du furfurane donnent avec l'acide sulfurique concentré une magnifique coloration verte, qui passe au violet pourpre lorsqu'on chauffe; l'addition de l'eau fait virer au jaune cette couleur, mais une nouvelle addition d'acide ramène la couleur verte primitive.

II. *Éther méthyl- β -naphto- α -furfurane-carbonique* $C^{16}H^{14}O^3$. — Il fond à 100° et présente les mêmes propriétés que son isomère décrit plus haut.

Acide méthyl- β -naphto- α -furfurane-carbonique

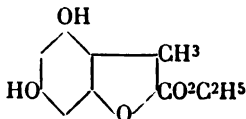


Il fond à 253-254° et donne des sels tout à fait semblables à ceux de son isomère déjà décrit.

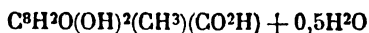
Méthyl- β -naphto- α -furfurane $C^{12}H^7(CH^3)_2O$; il fond à 59° et se résinifie à l'air comme son isomère.

P. C.

Dérivés du furfurane obtenus au moyen de la phloroglucine et du chloracétylacétate d'éthyle; E. LANG (D. ch. G., t. 19, p. 2934). — Éther *m*- α -dioxyméthylcoumarilique

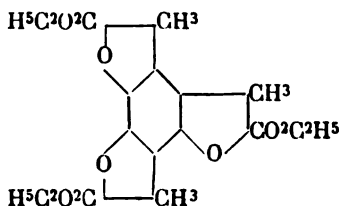


On prépare ce composé en chauffant au bain-marie, jusqu'à réaction neutre, un mélange en proportions moléculaires d'éthylate de sodium, de phloroglucine et de monochloracétylacétate d'éthyle; on fait ensuite recristalliser dans l'alcool, et on obtient finalement de petites aiguilles blanches fusibles à 242°, répondant à la formule ci-dessus.

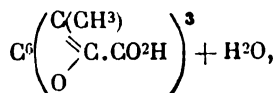
L'acide m-α-dioxyméthylcoumarilique

cristallise dans l'alcool aqueux; il perd à 120° son eau de cristallisation, et fond à 281° avec dégagement d'acide carbonique. La plupart de ses sels sont solubles dans l'eau. Chauffé avec l'acide sulfurique, il donne une coloration bleu indigo.

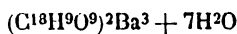
Les éthers oxy-benzodiméthyl-difurfurane-dicarboniques paraissent prendre naissance par l'action du chloracétylacétate d'éthyle sur la phloroglucine disodée; on ne les a pas isolés à l'état de pureté; on n'a obtenu qu'une petite quantité d'une substance fusible à 280°, et dont l'étude n'a pas été achevée.

Éther benzotriméthyltrifurfurane-tricarbonique

On traite la phloroglucine trisodée par 3 molécules d'éther chloracétylacétique; quand le produit présente une réaction neutre, on la traite par l'éther; la partie soluble dans l'éther est dissoute dans l'acide sulfurique: cette solution, versée dans l'eau, fournit une masse poisseuse, qu'un traitement à l'éther convertit en une poudre jaunâtre; il n'y a plus qu'à faire cristalliser dans le chloroforme ou dans un mélange d'alcool et de benzine. On obtient finalement des aiguilles d'un blanc de neige, qui brunissent vers 260° et fondent, en se décomposant, à 296-298°.

L'acide benzotriméthyltrifurfurane-tricarbonique

préparé par saponification de l'éther précédent, forme des cristaux à peine solubles dans l'alcool et dans l'éther. La plupart de ses sels sont insolubles et gélatineux. Le sel de baryum



est microcristallin.

Benzotriméthyltrifurfurane $C^6 \left(\begin{array}{c} C(CH^3) \\ \equiv CH \\ O \end{array} \right)^3$. — Préparé par la dis-

tillation sèche de l'acide précédent, ce corps se présente, après lavage à la potasse et cristallisation dans l'éther, en aiguilles fusibles à 115-120°, très solubles dans la plupart des réactifs. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il donne une coloration d'un vert sale.

AD. F.

Action du pentasulfure de phosphore et de l'ammoniaque sur les dérivés complexes du furfurane;

A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2400). — En chauffant de l'éther méthylcoumarilique avec son poids de pentasulfure de phosphore, jusqu'à ce qu'une prise d'essai traitée par l'eau ne fournisse plus de dépôt d'éther méthylcoumarilique, on obtient une masse jaune formée d'aiguilles, qui, purifiées par dissolution dans l'éther et cristallisation dans l'alcool, présentent la composition du *méthylthiocoumarilate d'éthyle* $C^8H^4O < \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CO \end{smallmatrix} . SC_2H_5$. Ce corps fond à 90-91°. La potasse alcoolique le détruit avec formation d'acide méthylcoumarilique.

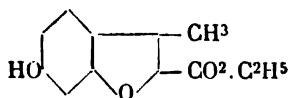
L'éther coumarilique $C^8H^5O . CO^2C^2H^5$, fusible à 27°, et bouillant à 274° sous 720 millimètres de pression, n'a pas fourni de dérivé nettement défini par l'action du pentasulfure de phosphore : il en a été de même de l'acide méthylcoumarilique et de la méthylcoumarone.

Lorsqu'on chauffe à 250-300° un mélange de méthylcoumarilate d'éthyle avec un excès d'ammoniaque alcoolique, en présence d'un peu de chlorure de zinc, on obtient des aiguilles fusibles à 145°, qui constituent la *méthylcoumarilamide* $C^8H^4O < \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CO \end{smallmatrix} AzH_2$.

Le méthyl-β-naphtofurfurane n'est pas attaqué par l'ammoniaque alcoolique à 300°.

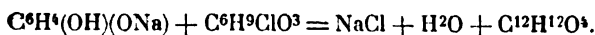
AD. F.

Dérivés du furfurane obtenus au moyen de la résorcine et du chloracétylacétate d'éthyle; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2927-2934). — Éther m-oxy-méthylcoumarilique



On chauffe au bain-marie un mélange en proportions moléculaires de chloracétylacétate d'éthyle et de résorcine monosodée, en solution alcoolique, jusqu'à ce que la masse présente une réaction neutre; on chasse l'alcool par distillation, on reprend par

l'éther, on lave la solution étherée, et on évapore : on obtient finalement des aiguilles blanches, fusibles à 178°, très solubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool et dans la benzine. L'éther m-oxy-méthylcoumarilique a pris naissance suivant l'équation :

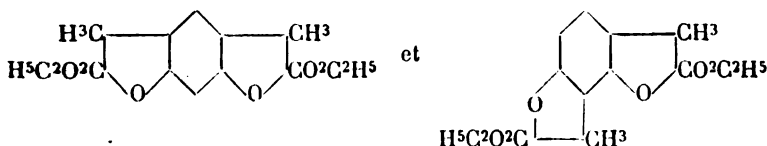


L'acide m-oxy-méthylcoumarilique $\text{C}^8\text{H}^3\text{O}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ + O, 5H²O forme des aiguilles assez solubles dans l'eau bouillante; il perd à 110° son eau de cristallisation, et fond à 226° avec dégagement d'acide carbonique.

M-oxyméthylcoumarone, $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}(\text{OH})(\text{CH}_3)$. — C'est le produit de la distillation sèche de l'acide m-oxyméthylcoumarilique; purifié par lavage à la soude et cristallisation dans l'éther, l'alcool, la benzine ou l'eau bouillante, ce composé se présente en aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 96-97°.

Tous les corps précédents donnent une coloration violette lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique concentré.

Ethers benzodiméthyl-difurfurane-dicarboniques



La résorcine disodique (obtenue en mélangeant des solutions alcooliques de sodium et de résorcine), séchée à 120° dans un courant d'hydrogène, est traitée par 2 molécules de chloracétylacétate d'éthyle : la réaction est très vive. Lorsque la masse a pris une réaction neutre, on la lave à la benzine, on la dissout dans l'acide sulfurique concentré, et au bout de quelques heures on verse cette solution dans l'eau; on épuise enfin le tout par l'éther.

A la surface de séparation des deux liquides, on voit se déposer des flocons verdâtres, qui sont repris par l'alcool bouillant; on obtient ainsi un dépôt d'aiguilles fusibles à 186°, et l'évaporation des eaux-mères fournit de nouveaux cristaux fusibles à 140-141°.

Les deux corps ainsi obtenus répondent à la formule $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^6$; il est probable que leur isomérisie peut s'expliquer par les formules de structure ci-dessus. Pour les distinguer entre eux, l'auteur les désigne provisoirement par les lettres α et β .

L'éther m-benzo-diméthyl- α -difurfurane-dicarbonique fond à 186° : il forme des aiguilles peu solubles dans la plupart des réactifs.

L'éther *m*-benzodiméthyl- β -difurfurane-dicarbonique est beaucoup plus soluble que son isomère; il cristallise en aiguilles groupées en sphères, fusibles à 140-141°.

Les deux acides *m*-benzodiméthyl-difurfurane-dicarboniques $C^{10}H^2O^2(CH^3)^2(CO^2H)^2$ s'obtiennent aisément par la saponification des éthers; ils forment des masses blanches, microcristallines, à peine solubles dans l'eau bouillante, et fusibles avec décomposition à des températures notablement supérieures à 310°.

Le *m*-benzo- β -diméthyl difurfurane $C^6H^2 \left(\begin{array}{c} C(CH^3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \equiv CH \\ | \\ O \end{array} \right)^2$ se prépare

en soumettant à la distillation sèche le produit de la saponification de l'éther correspondant; dans un mélange réfrigérant il se concrète en cristaux fusibles vers 17°, et bout à 270° sous 720 millimètres.

AD. F.

Dérivés de l'acétothiénone; H. BRUNSWIG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2890-2896). — *Bromacétothiénone* $C^4H^3S-CO-CH^2Br$. — Une solution sulfocarbonique d'acétothiénone est additionnée de la quantité théorique de brome, puis évaporée au bain-marie dans un courant de gaz carbonique. On obtient pour résidu un liquide huileux, d'un jaune clair, qui noircit en quelques jours. Ce corps donne, avec l'ammoniaque alcoolique, une coloration rouge de sang. L'oxydation le convertit en acide α -thiophénique, fusible à 126°, 5.

Acétothiénonanilide $C^4H^3S-CO-CH^2AzHC^6H^5$. — Un mélange d'aniline et de bromacétothiénone s'échauffe fortement et se prend en masse: on lave à l'eau bouillante et on purifie par dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué, précipitation par la soude et cristallisation dans l'éther de pétrole: lamelles fusibles à 80°.

Acétothiénonacétanilide $C^4H^3S-CO-CH^2Az \begin{array}{c} C^6H^5 \\ \diagdown \\ COCH^3 \end{array}$. — Cristaux fusibles à 141°, 5, obtenus par l'action du chlorure d'acétyle sur le composé précédent.

Nitroso-acétothiénonanilide $C^4H^3S-CO-CH^2-Az \begin{array}{c} C^6H^5 \\ \diagdown \\ AzO \end{array}$. — Préparé au moyen de l'acide azoteux et de l'acétothiénonanilide, ce corps cristallise dans l'alcool en rhombes fusibles à 81°.

Sulfocyanacétothiénone $C^4H^3S-CO-CH^2.SCAz$. — On mélange des solutions alcooliques de bromacétothiénone et de sulfocyanate de potassium: lamelles incolores et nacrées, fusibles à 88°.

Bromacétothiénone et poudre de zinc. — En faisant bouillir

avec de la poudre de zinc une solution alcoolique de bromacétothiénone, on obtient des lamelles nacrées, fusibles à 130° , dont la composition répond à la formule $C^4H^3S.CO.CH^3-CH^3.CO.C^4H^3S$.

Dibromacétothiénone $C^4H^3S.CO.CHBr^2$. — Même préparation que pour le dérivé monobromé. Cristaux incolores fusibles vers 0° en un liquide incolore qui se détruit rapidement au contact de l'air.

Cinnamylthiénylcarbonyl $C^4H^3S.CO-CH=CH-C^6H^5$. — Un mélange en proportions moléculaires d'acétothiénone et d'aldéhyde benzoïque est saturé de gaz chlorhydrique et abandonné à lui-même pendant quelques jours. La masse devenue pâteuse fournit, par cristallisation dans l'éther de pétrole bouillant, des aiguilles fusibles à 80° .

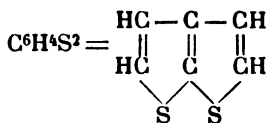
Dibromocinnamylthiénylcarbonyl



Une solution chloroformique du composé précédent fournit, par addition de brome et évaporation, des lamelles incolores fusibles à 157° , répondant à la formule ci-dessus.

AD. F.

Sur une combinaison de la série du thiophène correspondant à la naphthaline; A. BIEDERMANN et P. JACOBSON (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2444). — *Thiophène*



On soumet à la distillation sèche un mélange d'acide citrique avec le double de son poids de trisulfure de phosphore; le produit distillé est additionné de soude et distillé de nouveau dans un courant de vapeur d'eau; il forme une huile incolore, plus lourde que l'eau, qui est dissoute dans l'éther, séchée sur le chlorure de calcium et distillée au thermomètre. Le thiophène passe entre 224 et 226° ; il reste liquide à -10° .

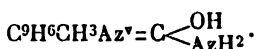
Le *picrate* $C^6H^4S^2.C^6H^3O(AzO^2)^3$ cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 133° .

Le *tétrabromothiophène* $C^6Br^4S^2$ cristallise en longues aiguilles fusibles à 172° ; la potasse alcoolique est sans action sur lui.

Les rendements en thiophène ont été de $3\frac{1}{2}\%$ pour 500 grammes d'acide citrique. On obtient des résultats un peu moins mauvais en substituant l'acide tricarballoylique à l'acide citrique.

AD. F.

Sur une combinaison de la quinaldine avec la formamide ; P. T. CLÈVE (*D. ch. G.*, t. 20, p. 76). — En mélangeant quantités équivalentes des deux corps, on obtient presque instantanément une masse blanche soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, cristallisant en aiguilles fusibles à 76°. L'eau la décompose en donnant une huile qui semble être la quinaldine ; on peut considérer cette substance comme ayant la formule



L'auteur en poursuit l'étude.

CH. C.

Sur les alcaloïdes des berbéridées ; O. HESSE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3190). — L'oxyacanthine $\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{AzO}^3$ (et non $\text{C}^{19}\text{H}^{21}\text{AzO}^3$) cristallise dans l'éther ou dans l'alcool en belles aiguilles ; elle se présente sous deux modifications, dont l'une fond entre 138° et 150°, et l'autre, entre 208° et 214°.

L'oxyacanthine est peu soluble dans la ligroïne, très soluble dans la benzine et dans le chloroforme. En solution chloroformique, son pouvoir rotatoire, à + 15°, est égal à + 131°,6. Elle est peu soluble dans les alcalis, se dissout en jaune brunâtre dans l'acide azotique concentré ; sa solution dans l'acide sulfurique (concentré et pur, ou renfermant de l'acide molybdique) est incolore. Mais toutes ces solutions brunissent quand on les chauffe.

L'oxyacanthine réduit rapidement l'acide iodique et le permanganate de potassium.

Le chlorhydrate d'oxyacanthine $\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{AzO}^3 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}$ cristallise en petites aiguilles incolores. Concentrée et chaude, sa solution aqueuse est colorée en vert par Fe^3Cl^6 ; le pouvoir rotatoire de cette solution est de + 163°,6.

Le chloroplatinate $(\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{AzO}^3)_2\text{H}^2\text{PtCl}^6 + 5\text{H}^2\text{O}$ est un précipité jaune floconneux.

L'azotate $\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{AzO}^3, \text{AzO}^3\text{H} + 2\text{H}^2\text{O}$ cristallise en aiguilles incolores.

Le sulfate neutre $(\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{AzO}^3)_2, \text{SO}^4\text{H}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ est en paillettes microscopiques.

Si l'on chauffe l'oxyacanthine avec de la potasse et un peu d'eau, on obtient la combinaison potassique de la β -oxyacanthine. Cette dernière modification paraît différer de l'oxyacanthine par 1 molécule d'eau en plus.

La berbanine $\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{AzO}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$, est assez soluble dans l'éther. Lorsqu'elle est anhydre, elle fond à 156°. Ses solutions dans

les différents acides sont précipitées en blanc par l'ammoniaque ou par la soude.

Le chlorhydrate et le sulfate sont bien cristallisés. Le chloroplatinate ($C^{18}H^{19}AzO^3$), H^2PtCl^6 est un précipité jaune cristallin. L'auteur, bien que l'ayant obtenu à l'état de pureté, n'a pu encore déterminer le nombre de molécules d'eau avec lequel il cristallise.

W. C.

Sur le kamala; A. G. PERKIN et W. H. PERKIN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3109). — On appelle *kamala* une matière colorante contenue dans les semences du *Mallotus philippensis*, et vendue dans le commerce sous la forme d'une poudre brun jaunâtre.

Au moyen du sulfure du carbone, les auteurs en ont extrait une substance en $C^{11}H^{10}O^3$ ou en $C^{18}H^{16}O^5$, à laquelle ils donnent le nom de *mallotoxine*; elle se dissout facilement en rouge dans les alcalis; les acides la précipitent inaltérée de cette solution. Elle est insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine, le toluène.

L'anhydride acétique fournit un dérivé diacétylé jaunâtre, bien cristallisé.

W. C.

Sur la constitution de la cinchonine; Zd. H. SKRAUP (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 517). — L'oxydation de la cinchonine fournit des produits sirupeux parmi lesquels l'auteur a pu isoler à l'état de pureté :

1° Un acide $C^8H^{13}AzO^4$, amorphe ainsi que ses sels. Cet acide est monobasique et renferme un atome d'hydrogène remplaçable par les radicaux acides; par distillation avec la poudre de zinc, il donne de la pyridine, et peut-être de l'éthylpyridine.

2° Une base $C^9H^{17}AzO^2$, donnant des sels (chlorhydrate, chloraurate, chloroplatinate) bien cristallisés; elle fonctionne comme base secondaire. Distillée avec la poudre de zinc, elle ne fournit que de l'éthylpyridine.

3° De la cynurine C^9H^7AzO .

4° Un composé amorphe basique, ayant pour formule $C^{13}H^{13}AzO^2$, dont l'étude n'a pas été achevée.

AD. F.

Sur quelques nouveaux sels de la papavérine; R. JAHODA (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 506-517). — Succinate neutre $C^{20}H^{21}AzO^4$. $C^4H^6O^4$. — Grands cristaux tabulaires, fusibles à 171°, solubles dans l'eau bouillante.

Benzoate $C^{20}H^{21}AzO^4$. $C^7H^6O^2$. — Grands cristaux tricliniques,

fusibles à 145°, très solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

Salicylate $C^{20}H^{21}AzO^4.C^7H^6O^3$. — Grands cristaux monocliniques, fusibles à 130°.

Iodhydrate de diiodure $C^{20}H^{21}AzO^4.HI + I^2$. — On précipite une solution de chlorhydrate de papavérine par une solution d'iode dans l'iodure de potassium, et on fait recristalliser dans l'alcool. Petits cristaux monocliniques, présentant la même teinte que le ferri-cyanure de potassium.

Iodomercurate $(C^{20}H^{21}AzO^4.HI)^2HgI^2$. — Une solution alcoolique chaude du sel précédent est agitée avec du mercure métallique, et le produit soumis à une cristallisation dans l'alcool.

Chlorocadmate $(C^{20}H^{21}AzO^4.HCl)^2CdCl^2$. — Cristaux quadratiques, fusibles à 176°.

Chlorobromocadmate $(C^{20}H^{21}AzO^4.HCl)^2CdBr^2$. — Précipité blanc, soyeux, fusible à 185°.

Chloro-iodocadmate $(C^{20}H^{21}AzO^4.HCl)^2CdI^2$. — Lamelles fusibles à 180°.

Chloro-iodozincate $(C^{20}H^{21}AzO^4.HCl)^2ZnI^2$. — Cristaux quadratiques, solubles dans l'eau bouillante.

Les produits d'addition de la papavérine avec l'iodure et avec le bromure d'amyle n'ont pas été obtenus à l'état de pureté; avec le chlorure d'éthyle, on a préparé un dérivé cristallisé. AD. F.

Recherches sur la papavérine (IV); G. GOLD-SCHMIEDT (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 485-506). — PAPAVERALDINE. — On a indiqué (t. 46, p. 634) la préparation et les principales propriétés de cet alcaloïde.

Le *nitrate* $C^{20}H^{19}AzO^5.AzO^3H + 2H^2O$ cristallise en longues aiguilles d'un jaune citron.

Le *picrate* $C^{20}H^{19}AzO^5.C^6H^3O(AzO^2)^3$ se présente en fines aiguilles microscopiques d'un jaune clair, fusibles à 208-209°.

Papavéraldoxime $C^{20}H^{20}Az^2O^5$. — On l'obtient en faisant bouillir avec de l'alcool absolu un mélange de papavéraldine, de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de sodium; elle cristallise en belles aiguilles blanches fusibles à 245°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool bouillant.

Iodométhylate de papavéraldine $C^{20}H^{19}AzO^5.CH^3I + 2H^2O$. — Prismes jaunes, à 6 pans, fusibles à 126-135° avec décomposition. Ce corps ne peut être déshydraté sans se détruire.

Brométhylate de papavéraldine $C^{20}H^{19}AzO^5.C^2H^5Br + 3H^2O$. Beaux prismes à 6 pans, qui noircissent à 250° et fondent au-dessus de 270°.

Le chlorure de benzyle ne paraît pas former de produit d'addition avec la papavéraldine.

En soumettant la papavéraldine à une fusion avec la potasse, et en ayant soin que cette opération dure aussi peu de temps que possible, on obtient de l'*acide vératrique* et une petite quantité de *diméthoxylquinoléine* $C^{14}H^{11}AzO^2$. Ce dernier produit est très peu abondant.

TÉTRAHYDROPAPAVÉRINE $C^{20}H^{25}AzO^4$. — Cette base prend naissance lorsqu'on traite par l'étain une solution chlorhydrique de papavérine à la température du bain-marie. Purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante ou dans l'alcool dilué, elle fond à 200-201°.

Le *chlorhydrate* $C^{20}H^{25}AzO^4.HCl + 3H^2O$ forme de petits prismes incolores, fusibles avec décomposition à 290°, et appartenant au système monoclinique. Injecté à des lapins à la dose de 0^{er}, 3-0^{er}, 4 il les rend albuminuriques.

Le *sulfate acide* $C^{20}H^{25}AzO^4.SO^4H^2 + 7H^2O$ forme de beaux cristaux solubles dans l'eau chaude.

L'*oxalate acide* $C^{20}H^{25}AzO^4.C^2O^4H^2 + 6H^2O$ se présente en petits prismes ayant l'aspect du sel correspondant de papavérine.

Le *bichromate* $C^{20}H^{25}AzO^4.Cr^2O^7H^2$ cristallise en petits prismes brillants, peu solubles à froid.

Le *picrate* $C^{20}H^{25}AzO^4.C^6H^3O(AzO^2)^3$ forme des aiguilles jaunes, fusibles avec décomposition à 270°.

Le *chlorostannate* cristallise en aiguilles.

Le *chloroplatinate* $(C^{20}H^{25}AzO^4.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$ se présente en aiguilles microscopiques d'un jaune très pâle. AD. F.

REVUE DES BREVETS.

Brevets allemands.

37931. — *Préparation d'acides disulfonés de la rosaniline mono-di- et tri-benzylque*. — A. DAHL, à Elberfeld. — 18 février 1886. — On chauffe pendant 12 heures, à 100°, 10 kilogrammes de rosaniline avec 4.2, 8.4 ou 12.6 kilogrammes de chlorure de benzyle et un excès de lait de chaux. On chasse le chlorure de benzyle inattaqué par un courant de vapeur d'eau et on fait bouillir le résidu avec de l'acide chlorhydrique; les rosanilines benzylées restent sous la forme de résines insolubles. Pour les sulfoconjuguer, on les chauffe avec de l'acide sulfurique fortement fumant. On obtient des acides

disulfonés solubles dans l'eau et dans l'acide sulfurique étendu. Les sels alcalins sont très solubles; ils forment avec les oxydes de plomb et d'étain des laques. Le plus important de ces corps est le *dérivé disulfoné de la monobenzylrosaniline*; il teint la laine sur bain acide en beau rouge rubis.

37934. — *Préparation d'une nouvelle matière colorante jaune, la galloflavine, en partant d'acide gallique.* — *Fabrique badoise d'aniline et de soude* à Ludwigshafen-sur-Rhin. — 20 avril 1886. — On fait passer un courant d'air à froid dans une dissolution aqueuse alcoolique de 1 molécule d'acide gallique dans 2 ou 3 molécules de soude caustique. Le liquide devient d'un vert olive et il se sépare un sel de la matière colorante, peu soluble dans l'alcool. On redissout dans l'eau chaude, on ajoute au liquide chauffé à 50° de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, et on fait bouillir jusqu'à ce que le précipité devienne cristallin; on filtre, on lave. La galloflavine teint le coton mordancé à l'alumine au jaune verdâtre; un passage en sel d'étain fait virer la nuance en jaune vif. La laque de chrome de la galloflavine résiste très bien à l'action de la lumière, du savon et des agents atmosphériques. On peut encore produire de la galloflavine en remplaçant lors de l'oxydation les alcalis caustiques par un excès de leurs carbonates.

38052. — *Certificat d'addition au brevet 31240 du 19 septembre 1884.* — *Perfectionnements apportés au procédé pour la préparation d'acides oxynaphtoïques.* — *Les successeurs de A. DE HEYDEN*, à Radebeul-Dresde). — 8 juin 1886. — La réaction qui, d'après le brevet principal, a lieu en deux phases, est simplifiée en chauffant sous pression à 120-145° les sels alcalins de l' α ou du β -naphtol avec de l'acide carbonique.

38048. — *Préparation de sels décolorants à base d'alumine.* — R. WEISS, à Charlottenbourg. — 30 avril 1886. — On fait passer un courant de chlore à travers une dissolution d'aluminate de soude ou dans de l'eau tenant en suspension de l'aluminate de chaux ou de magnésie. On peut également faire agir le chlore sur les aluminates à l'état solide. On obtient ainsi un composé décolorant, analogue au chlorure de chaux.

38281. — *Préparation de l'acide naphthaline-trisulfonique et transformation de ce corps en acide naphtol-disulfonique.* — O. GURKE et CH. RUDOLPH, à Nöchst sur-Mein. — 2 septembre 1885. — On chauffe d'abord à 80°, puis à la température du bain-marie, 1 partie de naphthaline avec 6 parties d'acides sulfurique à 40 0/0

SO³ ou avec 8 parties d'acide à 24 0/0 SO³. On transforme en sel sodique par la chaux et le carbonate de soude. Ce sel, fondu avec 1/2 partie de soude caustique et 1/2 partie d'eau à 170-180°, se transforme en un mélange d'acides naphthol-disulfoniques, qui peuvent être utilisés pour la préparation de matières colorantes.

38310. — *Préparation de matières colorantes bleues, en combinant les diazo-safranines aux acides naphthol-sulfoniques.* — *Fabrique d'aniline* BEYER et KEGEL à Leipzig. — 23 septembre 1883. — En faisant agir les dérivés diazoïques des safranines sur les acides mono- ou disulfonés de l' α ou du β -naphthol, il se fixe pour 1 molécule de safranines, 2 molécules de naphthol sulfoné. On obtient des matières colorantes bleues, stables, qui servent principalement pour la teinture du coton.

38417. — *Purification de l'anthracène.* — REMY et ERHART, à Neuwied-Weissenthurm. — 19 janvier 1886. — On dissout à 110-120°, 100 kilogrammes d'anthracène brut dans 150 kilogrammes d'acide oléique. Après refroidissement l'anthracène se sépare presque entièrement; on filtre, on essore et on exprime le produit; par un traitement à l'alcali ou à l'aide d'un dissolvant approprié, on enlève l'acide oléique. L'anthracène purifié se sépare sous la forme d'une poudre légère, d'un blanc verdâtre. L'acide oléique peut être remplacé par d'autres acides gras ou par des graisses ou des huiles végétales.

38423. — *Préparation de pyrrol tétrachloré, tétrabromé ou tétraiodé.* — KALLE et C^{ie}, à Biebrich-sur-Rhin. — 17 mars 1886. — En traitant le pyrrol et les acides pyrrol-sulfoniques par le chlore en solution alcoolique, il se forme du pyrrol tétrachloré. — Dans les mêmes circonstances, le brome fournit le pyrrol tétra-bromé. On dissout 1 partie de pyrrol dans 30 parties d'alcool; on ajoute 6 parties de brome, on étend de 10 volumes d'eau et on ajoute la quantité de soude caustique nécessaire pour tout redissoudre. La solution filtrée est précipitée par l'acide sulfureux. Les éthers simples réagissant, en présence d'un alcali, sur une dissolution alcoolique de pyrrol-tétrachloré ou tétra-bromé, ont donné les alkylpyrrols chlorés et bromés correspondants. Les dérivés chlorés et bromés du pyrrol, traités par les iodures métalliques, se transforment en dérivés iodés correspondants.

38423. — *Préparation d'une couleur azoïque noir bleu.* — *Société par actions pour la fabrication de l'aniline* à Berlin. — 31 mars 1886. — En faisant agir le dérivé diazoïque de l'acide

azobenzine-disulfonique sur la para-crésyl- β -naphthylamine, on obtient une matière colorante, qui teint la laine sur bain acide en noir bleu. La préparation s'effectue de la manière suivante. On dissout la para-crésyl- β -naphthylamine dans 20 parties d'alcool et on ajoute la quantité équivalente d'acide chlorhydrique à 20° Bé. On ajoute à cette dissolution la quantité nécessaire un dérivé diazoïque de l'acide diazobenzine-disulfonique : il se forme l'acide colorant libre. On précipite par le sel, on filtre, on lave, on dissout dans le carbonate de soude et on précipite par le sel marin. Il se sépare de fines lamelles, qu'on filtre, qu'on lave et qu'on dessèche. Elles sont constituées par la matière colorante.

38424. — *Préparation de produits de substitution de la naphthylamine et de ses dérivés sulfonés.* — *Société pour la fabrication de l'aniline*, à Berlin. — 31 mars 1886. — En faisant agir sur les acides naphtholsulfoniques un mélange d'aniline et de chlorhydrate d'aniline, ou de toluidine, xyldine, naphthylamine et de leurs chlorhydrates, il se forme en premier lieu les acides sulfonés de la phényl-, crésyl-, xylyl-, naphthylamine ou de la dinaphthyl-amine, qui, peu à peu, perdent le groupe SO^3H , en formant la naphthylamine substituée correspondante. Si on a chauffé par exemple le β -naphthol-mono-sulfonate de soude de Schaeffer pendant 1 heure et demie à 2 heures à 199-200° au réfrigérant à reflux avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline, il se forme principalement du phényl- β -naphthylamine-sulfonate de soude. $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{C}^{10}\text{H}^6\text{SO}^3\text{Na}$; en prolongeant l'action pendant 6 heures, il se forme principalement de la phényl- β -naphthylamine. Les sels de l'acide phényl- β -naphthylamine-sulfonique sont peu solubles dans l'eau.

38433. — *Certificat d'addition au brevet 29060 du 11 mars 1884.* — *Perfectionnements apportés au procédé pour la préparation d'auramines.* — *Fabrique badoise d'aniline et de soude*, à Ludwigshafen-sur-Rhin. — 3 juin 1886. — On peut remplacer l'acétate d'ammonium mentionné dans le brevet principal par l'acétamide. Par exemple, on chauffe pendant 10 heures, à 180-200° une partie de tétraméthyl- ou de tétraéthyl-diamidobenzo-phénone, avec 1/3 de partie d'acétamide et une partie de chlorure de zinc. La purification des produits s'effectue d'après les indications du brevet principal.

G. DE B.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 22 AVRIL 1887.

Présidence de M. SILVA.

Est nommé membre non résidant :

M. FRITZ STORCK, directeur de la fabrique d'impression de Smichow, à Prague.

Sont proposés pour devenir membres résidants :

M. PATEIN, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, présenté par MM. A. GAUTIER et BÉMONT.

M. LÉON GREDER, 50, rue de Rome, présenté par MM. A. GAUTIER et MOURGUES.

MM. FRIEDEL et SARRAZIN ont effectué des analyses de topaze qui les ont conduit à la formule $\text{SiO}^4\text{Al}^2\text{F}^{12}$; ils signalent les difficultés que présente la détermination exacte du fluor dans l'analyse de ce composé.

Lorsque l'on chauffe de l'acide fluosilicique avec de l'alumine, on obtient des cristaux orthorhombiques, fréquemment maclés en croix, répondant à la formule $\text{SiO}^3\text{Al}^2\text{F}^{14}$. Si l'on ajoute de la silice et que l'on chauffe à 500°, on obtient des cristaux plus petits, ayant une densité supérieure à 3,12, inattaquables à l'acide chlorhydrique, et fournissant à l'analyse les mêmes chiffres que la topaze avec laquelle ils sont vraisemblablement identiques.

M. Friedel présente ensuite une brochure de M. L. HENRY, de Louvain, sur *l'acétonitrile et l'acide acétique synthétiques*.

M. GORGEU a pu reproduire la magnétite en octaèdres réguliers, en faisant agir un corps réducteur sur un mélange fondu de sulfate de sodium et de sulfates ferreux et ferrique. Il a également pu les obtenir en fondant du fer ou de la pyrite avec du sulfate de sodium, ou de l'oxyde de fer avec un sulfite ou un sulfure alcalin. La formation des cristaux de magnétite paraît due à l'oxydation lente d'un sulfure double alcalino-ferreux tenu d'abord en dissolution dans la masse fondue.

M. TANRET a soumis à l'action de l'hydrogène naissant les hy-

drazocamphènes $C^{30}H^{17}AzO^4$, qu'il a décrits dans une séance précédente. La réduction convertit ces corps en dérivés $(C^{30}H^{17}AzO^3)^2$ qui sont des bases très faibles, dont quelques sels sont facilement décomposés par l'eau. L'oxyde de mercure humide s'y unit en donnant une combinaison ayant pour formule $(C^{30}H^{17}AzO^3)^2HgO$. L'acide chlorhydrique transforme ce composé en un chloromercurate $(C^{30}H^{17}AzO^3)^2, 2HgCl$, que la potasse convertit en une base $(C^{30}H^{17}AzO^3)^2, 2HgO$. Ce dernier corps joue le rôle de base, et peut s'unir aux acides en formant des sels. L'existence de ce composé fait croire à l'auteur que le composé primitif ne renfermant qu'un équivalent d'oxyde de mercure est un mélange d'hydrocamphène avec un équivalent du composé mercuriel.

M. MAUMENÉ montre que, sur les trois hydrates de sélénium de potassium décrits par M. Fabre, deux s'accordent avec sa théorie, en modifiant un peu les chiffres fournis par l'auteur. Le troisième ne cadre pas avec sa théorie générale.

M. CAUSSE a obtenu des combinaisons définies en faisant réagir l'aldéhyde sur le pyrogallol. Il indique les relations qui existent entre la nature de ces produits et la température à laquelle ils se déposent; enfin il annonce qu'il a obtenu une combinaison acétorésorcinique dont il continue l'étude.

M. ADAM a étudié l'action de divers chlorures organiques à froid et à chaud sur le diphényle en présence de chlorure d'aluminium. Avec le chlorure de méthylène, on obtient à chaud du fluorène; à froid, du diphénylediphényléméthane. L'oxychlorure de carbone fournit toujours le diphénylediphénylcarbonyle $(C^6H^5 - C^6H^4)^2CO$, sans diphénylène acétone. Le chlorure d'acétylène donne le diphénylméthylcarbonyle $C^6H^5 - C^6H^4 - CO - CH^3$. Les chlorures alcooliques fournissent les homologues supérieurs du diphényle. Le brome réagit à température élevée sur ces hydrocarbures en se substituant dans les chaînes latérales.

M. OSMOND a reconnu que les acides phospho, arsénio et silicomolybdiques se dissolvent dans une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, en lui communiquant une coloration bleue proportionnelle à la quantité de composé molybdique dissous. Il propose d'appliquer cette réaction au dosage volumétrique du phosphore dans les fontes et les aciers.

M. LECHATLIER ayant eu l'occasion de laisser au contact, pendant un an, du cuivre avec de l'acide sulfurique monohydraté, a observé que le cuivre avait été attaqué sans dégagement de gaz; en même temps il s'était formé un composé brun cristallisé et un précipité noir amorphe. Les cristaux, qui avaient près de 1 milli-

mètre, pouvaient être séparés par lévigation après lavage à l'alcool et dessiccation, pour chasser la petite quantité d'eau absorbée à l'air; l'analyse a donné les résultats suivants qui correspondent exactement au sulfate de cuivre anhydre.

	Observé.	Calculé.
CuO.....	49.7	49.5
SO ³	51.4	50.5

Le précipité noir, lavé à l'eau bouillie, est du sulfure de cuivre CuS, comme le montrent les chiffres suivants :

	Observé.	Calculé.
Cu	430	430
S.....	228	227

La réaction de l'acide sulfurique monohydraté sur le cuivre à froid, et en l'absence d'air, doit donc être représentée par l'équation



MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 60. — Sur les causes qui déterminent la phosphorescence du sulfure de calcium violet; par M. A. VERNEUIL.

Les recherches que je poursuis depuis longtemps, et dont j'ai déjà présenté le résumé à la Société chimique (*Bull.*, t. 40, p. 302) ont pour but de déterminer les causes qui activent la phosphorescence du sulfure de calcium.

Je rappelle que, pour préparer le sulfure de calcium possédant une vive phosphorescence violette, il suffit de calciner un mélange formé de 100 parties de chaux de coquille d'*Hypopus vulgaris*, 30 de soufre, 0,02 de sous-nitrate de bismuth et 10 d'amidon (1).

Ayant reconnu que la chaux pure, traitée dans les mêmes conditions, ne produisait qu'une matière très faiblement phosphores-

(1) Dans les essais qui suivent on n'a pas employé d'amidon. Ce corps active la phosphorescence d'une manière notable pour deux causes : premièrement en s'opposant à la formation d'une trop grande quantité de sulfate de chaux, secondement en introduisant dans la préparation une certaine quantité d'alcalis qu'il contient toujours. Ce travail ayant principalement pour but de rechercher le rôle de ces bases et de leurs sels dans le développement de la phosphorescence du sulfure de calcium, j'ai dû supprimer cette matière organique pour simplifier la discussion des résultats.

cente, j'ai pensé que l'analyse de cette coquille permettrait de retrouver les corps qui lui communiquent à un si haut degré la propriété phosphorescente.

L'analyse de la coquille d'hypopus donne les résultats suivants :

Chaux.....	54,95
Acide carbonique.....	43,26
Carbonate de soude.....	0,99
Chlorure de sodium.....	0,06
Matières insolubles.....	0,04
Silice.....	0,02
Magnésie.....	0,01
Acide phosphorique.....	traces
Matières organiques et pertes.....	0,67

Pour mettre en évidence la présence du carbonate de soude et du sel marin, il suffit de traiter par l'eau bouillante la coquille pulvérisée ; le liquide évaporé laisse cristalliser le mélange des deux sels.

D'après cela, la vive phosphorescence du sulfure de calcium obtenu avec la chaux de coquille devait être due principalement à ces deux impuretés ; c'est ce que l'expérience synthétique suivante démontre nettement.

100 parties de carbonate de chaux pur, imbibés d'une solution contenant une partie de carbonate de soude et 0,06 de chlorure de sodium, ont été calcinées au rouge vif. La chaux obtenue ayant sensiblement la même composition que celle de la coquille, a été mélangée avec 30 0/0 de soufre et 0,02 de sous-nitrate de bismuth en solution alcoolique, puis calcinée. Le produit possède une belle phosphorescence bleue, inférieure cependant comme éclat à celle obtenue avec la chaux d'hypopus.

Mais en doublant les quantités de carbonate de sodium et de sel marin, on obtient un produit semblable à celui que donne la chaux de coquille dans les mêmes conditions ; l'excès de fondant qu'on doit employer tient évidemment à la difficulté de reproduire un mélange aussi intime que celui formé lentement par la nature.

Il est ainsi démontré qu'on peut obtenir un très beau phosphore en ajoutant au carbonate de chaux pur les corps étrangers dont l'analyse révèle l'existence dans la coquille.

Le carbonate de chaux employé dans ces expériences a été préparé en précipitant à froid par le carbonate d'ammoniaque pur additionné d'ammoniaque en excès (1), une dissolution d'azotate

(1) Afin d'éviter autant que possible la cristallisation du carbonate de chaux et d'obtenir une poudre très fine.

de chaux provenant de l'attaque du marbre blanc par l'acide azotique pur. Cette solution, étendue puis portée à l'ébullition, était purifiée par l'addition d'un petit excès de chaux pure.

Le carbonate de chaux préparé par le chlorure de calcium retient énergiquement du chlorhydrate d'ammoniaque qui trouble ultérieurement les résultats en reformant, pendant la calcination, du chlorure de calcium ; celui qu'on prépare à l'aide du carbonate de soude retient du sel marin plus nuisible encore pour la démonstration que je voulais établir.

Pour se mettre à l'abri des causes d'erreur pouvant provenir des fondants ajoutés dans les expériences antérieures ou existant dans la couverte des vases, on a employé dans chacun de ces essais un creuset de terre neuf ou une nacelle de porcelaine non vernie ; l'extrême sensibilité de la réaction du bismuth, en présence des alcalis, rend ces précautions indispensables.

Après avoir déterminé les conditions de production d'un sulfure de calcium très phosphorescent, j'ai dû rechercher l'influence que chacun des corps ajoutés pouvait exercer sur le développement de ce phénomène ; les expériences suivantes répondent à la question que je viens de poser.

1° J'ai reconnu d'abord que le sulfure de calcium aussi pur que possible, préparé en traitant au rouge vif le carbonate de chaux par l'hydrogène sulfuré, puis par l'hydrogène à la même température pour détruire le polysulfure formé, n'est pas phosphorescent lorsqu'on l'observe une seconde après l'insolation.

Cependant ce sulfure, grillé pendant quelques secondes sur une lame de platine au rouge, brûle avec incandescence et possède alors une très faible phosphorescence blanche. J'attribue ce phénomène à la production du sulfate de chaux formé pendant le grillage.

Ce qui semble le démontrer, c'est qu'il suffit de chauffer au rouge vif, dans un courant d'azote, du sulfure de calcium, additionné de 10 0/0 de plâtre pur, pour lui communiquer une phosphorescence semblable à la précédente.

On obtient un produit identique lorsqu'on traite au creuset la chaux pure par 30 0/0 de soufre au rouge vif.

2° Étudiant alors l'influence du carbonate de sodium, j'ai reconnu que le carbonate de chaux additionné de 1 0/0 de ce fondant, puis chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, donne un sulfure possédant une phosphorescence blanc verdâtre faible ; la phosphorescence augmente et devient très nettement verte par le grillage.

Même résultat lorsqu'on traite ce carbonate de chaux au creuset par 30 0/0 de soufre.

3° Quant à l'influence du bismuth, je l'ai constatée en ajoutant 0,02 0/0 de sous-nitrate de bismuth au carbonate de calcium. Ce mélange, calciné dans un courant d'acide sulfhydrique, ne possède qu'une faible phosphorescence blanche, due au sulfure de bismuth; la lumière émise augmente nettement après le grillage, à cause du sulfate de chaux formé, mais elle demeure blanche.

Du carbonate de chaux, traité au creuset par 30 0/0 de soufre avec 0,02 de sel de bismuth, donne le même résultat.

Si l'on ajoute maintenant une petite quantité de carbonate de soude à l'un ou l'autre des produits ainsi obtenus, puis qu'on porte le mélange au rouge, la phosphorescence bleue se développe; elle est très vive.

4° Il me restait à étudier l'influence du sel marin. Le carbonate de chaux, additionné de 1 0/0 de carbonate de soude, de 0,06 de sel marin et de 0,02 de sel de bismuth, donne, après calcination dans un courant d'hydrogène sulfuré, une matière plus phosphorescente que celle exempte de chlorure de sodium. La vivacité de la lumière émise augmente par le grillage; le résultat est encore dans ce cas le même que celui obtenu dans le creuset.

De l'ensemble de ces faits, il résulte que le sulfure de calcium violet, préparé avec la coquille, doit sa vive phosphorescence à la fois au sel de bismuth, au carbonate de soude, au sel marin et au sulfate de chaux formé pendant la réaction, et comme, en forçant les quantités de carbonate de soude et de sel marin on n'augmente pas notablement l'éclat du produit, on doit reconnaître que la coquille contient ces fondants dans les proportions voulues pour donner à peu près le maximum d'éclat.

Les traces de silice et de produits non dosés, jouent probablement un rôle analogue, mais leur action est négligeable, si on la compare à celle des corps que je viens de citer.

S'il m'était permis, dans un travail encore bien incomplet, de donner mon opinion sur la cause générale du phénomène si remarquable de la phosphorescence du sulfure de calcium, je dirais que tous les corps précédemment cités agissent comme de simples fondants, et que toute matière capable de vitrifier la surface du sulfure de calcium sans la colorer rend ce produit très phosphorescent.

Il acquiert, en effet, cette propriété à un degré plus ou moins élevé, mais toujours très supérieur à celui que lui donne le simple grillage, lorsqu'on le chauffe au rouge sur une lame de platine

avec quelques centièmes de l'un des corps suivants : borax, chlorure de sodium, carbonate de soude, sulfate de soude, silicate de soude, carbonate de potasse, chlorure de baryum, chlorure de strontium, fluorure de calcium, fluorure de baryum, hydrofluosilicate de baryum, cryolithe, etc.

Je poursuis cette étude, et j'espère avoir l'honneur de soumettre prochainement à la Société, le résultat des expériences qui autorisent à généraliser cette idée (1).

N° 61. — Sur les aluns; par M. E. MAUMENÉ.

Il est impossible de ne pas répéter :

1° Que la dessiccation de l'alun à analyser doit être faite en plaçant sous la cloche un hydrate du même alun moins hydraté;

2° Que cette dessiccation ne peut être produite par l'acide sulfurique puisque, en présence de cet acide, l'air est assez sec pour déshydrater complètement l'alun (de potasse) en quelques mois de la manière la plus régulière. La courbe des résultats obtenus, publiés dans le *Bulletin* (20 décembre 1886, p. 807), est tellement nette, qu'elle prouve l'impossibilité d'admettre un hydrate défini dans cet air;

3° Que l'alun sec reste des semaines parfaitement transparent dans l'air séché par l'alun calciné, même incomplètement, et que transporté alors sous la cloche à acide sulfurique, il commence à s'effleurir en une ou deux heures.

M. de Boissieu a commis une erreur en affirmant avoir conservé 10 grammes d'alun pendant douze jours, sans qu'ils aient perdu « sensiblement » de leur poids. En douze jours, 10 grammes auraient perdu 0,264, ce qui n'est pas insensible.

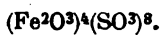
Jusqu'à présent, aucune expérience ne peut être opposée à celles de MM. Maumené et de Séguin (*Annales de Chimie*, t. 22, p. 70). A propos de l'instabilité des aluns, M. Maumené, qui les a étudiés déjà très longuement et les étudie encore, fait connaître une décomposition de l'alun de Fe^2O^3 et KO non encore signalée.

Cet alun cristallise en octaèdres dans une liqueur acide, comme tous les autres, et peut être obtenu en cristaux dont les arêtes atteignent plusieurs centimètres. Ces cristaux du violet d'améthyste, offerts aussi par l'alun de Fe^2O^3 et H^3Az , se conservent longtemps en hiver sans altération. Mais lorsque la température atteint $+16^\circ$ (seize), leur décomposition spontanée commence : on voit se for-

(1) Laboratoire de M. Fremy (Muséum d'histoire naturelle).

mer des cristaux bruns suivant les arêtes de trois, quatre, cinq carcasses octaédriques intérieures au cristal principal; en même temps s'écoule un liquide presque incolore, un peu jaunâtre.

Les cristaux bruns sont encore un sulfate double de Fe^2O^3 et KO , mais ce sulfate de Fe^2O^3 est un sous-sel, *le plus souvent*



Le liquide contient aussi du sulfate de Fe^2O^3 et du $\text{KO}.\text{SO}_3$, mais avec un excès d'acide. On a parlé souvent d'un alun de Al^2O^3 et NaO : je n'ai pu l'obtenir malgré de longs et sérieux efforts.

On a trouvé en Amérique un minéral dont la composition répondait à peu près à celle d'un alun; mais ce minéral non cristallisé pouvait être et me paraît être un mélange.

Sur la théorie générale de l'action chimique. — Le travail de M. Fabre sur les sélénieuses offre des preuves nombreuses de la puissance absolue de la théorie générale. Je demande à signaler, entre autres, les hydrates du sélénure de potassium.

M. Fabre a obtenu :



On a :

Se 39,4 (nombre admis par M. Fabre).

K 39

SeK 78,4

Or, à poids égal d'eau $\frac{78,4}{9} = 8,71 \text{ HO}.$

La théorie est vérifiée rigoureusement quand M. Fabre dit 9HO en dosant l'eau par différence.

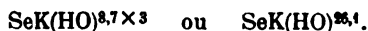
Le deuxième hydrate théorique à excès d'eau est celui pour lequel on a :



$$\text{d'où} \quad x = \frac{78,4}{6} = 130,7 \quad \frac{130,7}{9} = 14,5.$$

Cette deuxième indication théorique est vérifiée non moins rigoureusement, quand M. Fabre indique 14.

Le troisième hydrate à excès d'eau serait :



M. Fabre n'a pas obtenu cet hydrate. Celui qu'il signale à 19HO est évidemment un mélange de l'hydrate 26.1 et du précédent à 14.5. La liqueur où les cristaux ont été formés ne contenait pas assez d'eau pour permettre la formation de l'hydrate 26,1HO.

Le même numéro des *Annales* contient un travail de M. Engel sur les hydrates de ZnCl .

M. Engel obtient les hydrates dans l'air séché par PhO^5 . Si l'on veut bien calculer les indications de la théorie générale, on verra très aisément pourquoi MM. Engel et Schindler ont obtenu $\text{ZnCl}(\text{HO})^3$, $\text{ZnCl}(\text{HO})^2$ et $\text{ZnCl}(\text{HO})^{3/2}$.

On trouve dans le même numéro un travail de MM. Berthelot et Vieille sur les chaleurs de combustion de quelques hydrocarbures et de plusieurs sucres. On ne permettra une seule remarque sur les conclusions de ce travail.

Les propriétés de ces corps s'expliquent mieux par leur composition théorique (théorie générale) que par les chaleurs de formation, etc.

Ainsi le *décilène* (naphtaline) est stable, prend naissance dans presque toutes les pyrolyses organiques, parce que sa composition est

$$\left. \begin{array}{ll} \text{C}^{20} \dots\dots\dots & 120 \\ \text{H}^8 \dots\dots\dots & 8 \end{array} \right\} \text{ou } 15 \text{ et } 1.$$

Le rapport de 15 à 1 est le quatrième du premier ordre dans la théorie.

$$1 : 1 \qquad 3 : 1 \qquad 7 : 1 \qquad 15 : 1 \dots$$

N° 62. — Sur une réaction pouvant servir au dosage colorimétrique du phosphore dans les fontes, les aciers, etc.; par M. F. OSMOND.

Lorsqu'on dissout les acides phospho-, arsénio-, silico-molybdique ou leurs sels alcalins dans une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, il se produit une belle coloration d'un bleu intense, proportionnelle à la quantité du dérivé molybdique dissous.

Dans les mêmes conditions, le sel d'étain étant toujours en grand excès, le molybdate d'ammonium donne une coloration qui passe bien par le bleu si le molybdate est en quantité suffisante, mais qui vire très rapidement au jaune rougeâtre : l'acide molybdique est finalement transformé en oxyde molybdique MoO^3 .

L'acide molybdique solide, traité par la même solution de chlorure stanneux, se colore en bleu noir, mais ne se dissout pas; peu à peu, il est amené à l'état de MoO^3 et se dissout lentement sous cette forme, la liqueur se colorant en jaune rougeâtre, comme dans le cas du molybdate d'ammonium.

D'ailleurs, à poids égal de molybdène dissous, le pouvoir colorant de l'oxyde molybdique jaune est très faible par rapport à celui des dérivés bleus des acides phospho-molybdique et analogues.

La coloration bleue, que l'on pourrait attribuer à la formation de molybdate molybdique Mo_2O_3 semble exiger la présence des acides phosphorique, arsénique ou silicique comme éléments de constitution, puisqu'elle ne se produit pas d'une façon permanente avec le molybdate d'ammonium pur.

Quelle que soit d'ailleurs la nature exacte du composé qui se forme, la réaction paraît pouvoir être utilisée par l'analyse quantitative.

On sait que les laboratoires métallurgiques font journellement de nombreux dosages de phosphore dans les matières premières et les produits de la sidérurgie en précipitant l'acide phosphorique sous forme de phospho-molybdate d'ammonium (1). Mais on sait aussi qu'il est assez difficile d'obtenir ce précipité tout à fait pur d'acide molybdique et de peroxyde de fer : si bien que plusieurs chimistes ont conseillé de ne pas le peser en nature, mais de le redissoudre dans l'ammoniaque pour doser l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, ou bien de titrer par le permanganate de potassium, après réduction par le zinc, le molybdène qu'il contient.

Ces précautions n'ajoutent pas beaucoup à la précision de la méthode; le dosage du phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien présente des causes d'erreur bien connues et qui ne sont pas négligeables quand il s'agit d'isoler de très minimes quantités; quant au permanganate de potassium, il compte comme acide phosphomolybdique l'acide molybdique qui a pu être entraîné.

Le dosage colorimétrique, au contraire, ne tient compte ni de l'acide molybdique qui reste indissous ou se dissout avec une coloration jaune négligeable, ni du peroxyde de fer qui est transformé en chlorure ferreux incolore. Il offre donc des garanties d'exactitude en même temps qu'il substitue à des opérations assez longues (préparation de filtres équilibrés, dessiccation et pesée du précipité) une simple mesure de pouvoir colorant.

Je prépare la solution stanneuse en dissolvant 12 grammes de chlorure stanneux cristallisé dans 80 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et complétant le volume de 1 litre avec de l'eau distillée. (Cette solution est limpide si le chlorure n'était pas altéré.) Ces proportions sont convenables, mais non absolues : il ne faudrait pas toutefois s'en écarter beaucoup. Si l'acide chlorhydrique était

(1) On n'a pas à se préoccuper des silico- et arsénio-molybdates; la silice est séparée par l'évaporation à sec et l'acide arsénique n'est pas précipité dans les conditions où l'on se place généralement pour le dosage du phosphore.

en défaut, il se formerait à l'air un dépôt d'oxychlorure d'étain; un excès d'acide nuit à la conservation des liqueurs bleues (1).

Le précipité de phosphomolybdate d'ammonium, obtenu comme à l'ordinaire, est filtré sur l'amianté (et non sur le papier qui fixe énergiquement la matière colorante) et dissous sur le filtre, après lavages, par la quantité suffisante de liqueur stanneuse; le liquide filtré est amené, avec la même liqueur, au volume constant de 100 centimètres cubes pour 1 gramme de métal pesé. Il ne reste plus qu'à mesurer le pouvoir colorant.

On peut employer comme types une série de dissolutions préparées en partant de poids connus de phosphomolybdate d'ammonium; ces types se conservent bien pendant quelques jours.

On peut aussi remplacer avantageusement l'usage des types par celui du spectrophotomètre de M. Crova.

Je me suis ordinairement servi d'un type unique formé de rondelles de verres de couleur. Les verres étaient choisis et combinés de façon à reproduire aussi exactement que possible la nuance des liqueurs bleues. On comparait celles-ci à l'étalon en faisant varier leur épaisseur au moyen d'un piston creux en verre, mobile dans une éprouvette graduée en millimètres; le piston portait un vernier qui suivait les divisions de l'éprouvette: l'égalité des teintes établie, on lisait la hauteur de liquide équivalente au système des verres de couleur et on en déduisait la teneur en phosphore cherchée.

Pour un système donné de verres de couleurs, j'avais :

Volume. de la liqueur stanneuse.	Phosphomolybdate d'ammonium pesé.	Phosphore équivalent.	Épaisseur de liquide bleu équivalente au système des verres de couleur.
cc	gr	gr	mm
100.....	0,0061	0,0001	40,0
100.....	0,0123	0,0002	20,0
100.....	0,0184	0,0003	13,4
100.....	0,0246	0,0004	10,0
100.....	0,0307	0,0005	8,0
100.....	0,0368	0,0006	6,7
100.....	0,0430	0,0007	5,7
100.....	0,0491	0,0008	5,0
100.....	0,0553	0,0009	4,4
100.....	0,0614	0,0010	4,0

(1) J'avais employé d'abord une solution alcaline de tartrate stannoso-sodique; la réaction est la même qu'avec les solutions acides; la coloration bleue, bien que de nuance un peu plus violacée, a la même intensité, mais elle s'altère et s'affaiblit rapidement.

Voici quelques exemples de dosage dans des aciers.

Échantillons.	Phosphore %	
	par pesée du phosphomolybdate.	par la méthode colorimétrique.
A.....	0,024	0,019
B.....	0,049	0,042
C.....	0,052	0,052
D.....	0,060	0,050
E.....	0,073	0,064
F.....	0,038	0,036

On voit que la méthode colorimétrique donne presque toujours des chiffres un peu plus faibles que la méthode gravimétrique. On pouvait s'y attendre, puisque les causes d'erreur de cette dernière, telle qu'elle est ordinairement pratiquée, tendent à faire trouver des résultats un peu forts.

N° 63. — Sur le ferrite de fer. Production artificielle de la magnétite; par M. Alexandre GORGEU.

Témoin de la facilité avec laquelle le sulfate de peroxyde de fer, au sein du sulfate de soude fondu mélangé de sulfate de zinc, donne naissance au ferrite de zinc octaédrique (1), j'essayai de produire le ferrite de fer cristallisé en fondant ensemble les trois sulfates sodique, ferreux et ferrique. Dans ces conditions, le sulfate ferreux, le sulfate ferrique ou leur mélange, décomposés complètement dans le sulfate de sodium fondu, même au milieu d'une atmosphère d'acide carbonique sec, ne produisent jamais que du peroxyde de fer, cristallisé comme le fer oligiste dans le système hexagonal, et sur lequel l'aimant n'exerce aucune action. Le mélange fondu contient cependant assez longtemps du sulfate ferreux, après que les cristaux ont commencé à se déposer, et dégage continuellement de l'acide sulfureux.

L'expérience m'a prouvé que pour obtenir de la magnétite à l'aide d'un pareil mélange, il fallait faire intervenir un corps réducteur, fer, charbon, sulfure ou sulfite, et que son action ne devenait même efficace qu'après la décomposition des sous-sulfates de fer, lorsqu'ils ont déposé le fer qu'ils renferment à l'état de sesquioxyde cristallisé. On continue l'action de la chaleur jusqu'à ce que la masse fondue devienne limpide et ne contienne plus de sulfite. Le culot refroidi, traité par l'eau bouillante à plusieurs reprises, ne lui cède que du sulfate de soude; il laisse insoluble un

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 372.

oxyde entièrement attirable à l'aimant et présentant toutes les propriétés de la magnétite. Cet oxyde est ordinairement cristallisé et octaédrique ; mais, dans certaines conditions, que j'essayerai plus loin de déterminer, il conserve la forme des cristaux d'oligiste.

La présence des sulfates de fer, dans cette expérience, ne paraît utile qu'à produire de l'oxyde de fer très divisé, sur lequel agissent ensuite les corps réducteurs. On constate, en effet, que le fer oligiste naturel pulvérisé, substitué à l'oxyde précédent, se transforme aussi en magnétite.

Les agents réducteurs employés agissent-ils uniquement sur le peroxyde de fer ? Le sulfate de soude ne joue-t-il dans les opérations qu'un rôle passif ? Les essais en vue d'éclaircir ces deux points m'ont conduit à découvrir plusieurs moyens nouveaux d'obtenir facilement le ferrite de fer cristallisé, et de relier ces modes très différents de préparation à l'aide d'une réaction qui leur est commune.

Action du fer sur le sulfate de sodium. — Lorsqu'on plonge du fer à l'état de fil plus ou moins gros dans le sulfate alcalin fondu au rouge cerise, le métal est rapidement attaqué ; il se produit un dégagement gazeux peu abondant, trahi au sein de la masse liquide par un trouble qui entoure le fil, et extérieurement par une odeur d'acide sulfureux. Après une à cinq minutes, suivant l'épaisseur du fil, si l'on prélève une certaine quantité de matière fondue, on trouve que, traitée par l'eau, elle lui cède du sulfite de soude, un peu de soude libre et un sulfure double alcalino-ferreux. Ce sulfure colore la solution en vert et dépose du sulfure de fer. Une partie du fil, retirée au même moment, se montre couverte extérieurement d'octaèdres nets ; au-dessous de cette couche de cristaux, et jusqu'à la partie intacte du fil, apparaît une croûte confusément cristalline. Le tout traité par l'acide chlorhydrique étendu de 10 volumes d'eau et débarrassé ainsi du sulfure de fer, est entièrement attirable à l'aimant et contient une quantité de protoxyde de fer deux à quatre fois supérieure à celle que renferme le ferrite $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}$. Le fer est donc d'abord transformé partie en sulfure, partie en oxyde.

En continuant l'action de la chaleur sur le reste du mélange, on voit progressivement disparaître le sulfure et augmenter la proportion de ferrite normal. Lorsque tout dégagement gazeux a cessé et que la masse fondue limpide ne contient plus de sulfite, l'opération est terminée. Le produit de la réaction, épuisé par l'eau bouillante, laisse déposer des cristaux qui ne doivent plus dégager d'odeur sulfhydrique au contact de l'acide chlorhydrique étendu.

L'analyse prouve que ces cristaux sont formés de magnétite pure. La solution aqueuse ne contient que du sulfate de soude associé à une petite quantité de carbonate alcalin.

En partant de quantités pesées d'avance, on trouve que le creset, après l'expérience, a augmenté de poids, et que cette augmentation est sensiblement égale à la quantité d'oxygène absorbée par le fer.

Le sulfate de soude a donc joué d'abord le rôle d'agent sulfurant et oxydant ; il a repris ensuite à l'atmosphère ambiante l'oxygène qu'il avait ainsi perdu.

La tournure, la limaille et les fils de fer de petit diamètre doivent être préférés aux gros fils ; les octaèdres sont alors plus nombreux, les ferrites riches en protoxydes sont mieux oxydés, et l'on est plus sûr d'obtenir des magnétites exemptes de soufre. Une demi-heure à une heure de fusion suffisent pour préparer 5 à 7 grammes de magnétite.

Les octaèdres préparés avec le fer ont atteint jusqu'à $\frac{99}{100}$ de millimètre d'épaisseur ; ils retiennent quelquefois $\frac{2}{1000}$ à $\frac{5}{1000}$ de sulfate alcalin et un peu de silice due à la présence du silicium dans le fer employé.

Le sulfate de potassium agit comme le sel de sodium ; il produit même de plus belles cristallisations, mais il exige pour sa fusion une température assez élevée.

Action du sulfure de fer sur le sulfate de sodium. — Le proto-sulfure et le bisulfure de fer agissent énergiquement sur le sulfate de sodium. Pendant la réaction, il se dégage beaucoup d'acide sulfureux. Les produits solubles, qui prennent d'abord naissance, sont les mêmes qu'avec le fer. Le composé lourd, cristallisé, qui se dépose le premier est un corps attirable à l'aimant et paraît être un mélange d'oxyde et de sulfure magnétiques. Il renferme des octaèdres nets, et, après avoir été privé de protosulfure de fer par l'acide chlorhydrique étendu, il retient encore beaucoup de soufre combiné.

L'opération est achevée lorsque la masse fondue limpide ne contient plus de sulfite ; elle ne cède plus à l'eau que du sulfate sodique et une quantité de carbonate alcalin qui ne dépasse pas $\frac{1}{200}$ à $\frac{2}{100}$ du poids de l'oxyde cristallisé. La partie insoluble, lavée et séchée au bain-marie, est de la magnétite pure, anhydre et exempte de soufre.

Si l'on a opéré sur des quantités pesées de pyrite et de sulfate

purs, on observe que le changement de poids du mélange est une diminution qui correspond à peu près exactement à celle qu'exige la disparition totale du soufre contenu dans le sulfure et l'absorption de 1 équivalent un tiers d'oxygène par le fer de la pyrite. On a tenu compte, dans ce calcul, de la perturbation apportée par la présence du carbonate alcalin.

Le sulfate de soude, capable de transformer le sulfure de fer en oxyde magnétique, n'agit pas sur le sulfure de cuivre. En traitant par le sulfate fondu les pyrites naturelles de fer et de cuivre, j'avais espéré que le fer, transformé en magnétite, pouvait être séparé du cuivre, resté à l'état de sulfure, en faisant agir un barreau aimanté sur le produit insoluble de la réaction. L'expérience n'a pas répondu à cette attente. Une partie des substances tombées au fond du sulfate alcalin se réunissent en une masse pâteuse qui se désagrège par l'eau bouillante, et lorsque, après avoir pulvérisé cet amas, on sépare les parties attirables à l'aimant, on trouve du cuivre dans la partie magnétique et du fer dans l'autre. Je reviendrai plus tard sur ce fait, si de nouveaux essais me permettent de fixer les conditions dans lesquelles une séparation complète du fer et du cuivre pourrait être réalisée.

Les cristaux de magnétite artificielle sont d'autant plus nombreux et plus beaux que la production du sulfure double alcalino-ferreux est plus abondante pendant leur préparation. Les plus belles cristallisations de magnétites que j'aie obtenues, cristallisations dans lesquelles les cristaux isolés atteignaient jusqu'à 1 millimètre d'épaisseur, ont été préparées en remplaçant les sulfates alcalins par le sulfure et le sulfite de sodium. On sait que ce dernier sel, fondu au rouge, donne naissance, en se décomposant, à une forte proportion de sulfure alcalin. Dans les deux cas, la totalité du fer ou du sulfure passe quelquefois à l'état de sulfure double fusible et tenu en dissolution dans la masse fondue. Le dépôt des cristaux ne se fait que plus tard et paraît être le résultat de l'oxydation de ce sulfure par l'air et l'acide carbonique extérieurs.

L'action du fer et de ses sulfures sur le sulfate de soude fondu étant connue, l'influence du sulfure double sur la cristallisation de la magnétite étant admise, il est aisé d'expliquer la transformation du peroxyde de fer en magnétite, sous l'influence des corps réducteurs et au sein du sulfate alcalin. En présence du charbon, des sulfures ou des sulfites de sodium, le sulfure alcalin ajouté ou formé par l'action de la chaleur change l'oxyde ferrique en sulfure. Celui-ci passe à l'état de sulfure double, et, sous l'influence de l'air, produit enfin l'oxyde octaédrique. Lorsque les corps réduc-

teurs employés sont le fer et ses sulfures, les cristaux produits doivent leur formation, en partie à l'action de ces deux agents sur le sulfate et en partie à celle des sulfures alcalins sur l'oxyde ferrique.

Dans un certain nombre de préparations, où l'on avait employé le sulfite de sodium comme réducteur au sein du sulfate, l'oxyde magnétique obtenu avec le fer oligiste ne s'est pas présenté sous la forme octaédrique. Il avait conservé la forme hexagonale.

L'oxyde de fer oligiste, obtenu artificiellement par la calcination d'un mélange de sulfates de sodium et de fer, est celui qui convient le mieux pour mettre ce fait en évidence. Il se présente sous la forme de lamelles hexagonales, minces et souvent transparentes. Ces lamelles n'agissent pas sur la lumière polarisée lorsqu'elles sont posées bien à plat; dans toutes les autres positions, elles rétablissent la lumière éteinte entre deux nicols croisés. Cet oxyde mélangé aux deux tiers de son poids de sulfite et à 10 parties de sulfate alcalin, soumis à l'action de la chaleur, devient complètement magnétique sans changer de forme. Il est alors opaque, laisse une trace noire sous le pilon, et contient $\frac{96}{100}$ de Fe^3O^4 . Ces pseudo-cristaux réoxydés par le grillage perdent toutes leurs propriétés magnétiques et reprennent avec la transparence du peroxyde primitif son mode d'action habituel sur la lumière polarisée. Les cristaux ont perdu seulement une partie de leur éclat, et leurs contours hexagonaux sont souvent arrondis.

Le carbonate ferreux naturel se transforme en magnétite octaédrique dans les mêmes conditions que l'oxyde ferrique; mais la magnétite du carbonate est impure: elle renferme des ferrites de manganèse, de chaux et de magnésie.

Analyse des oxydes magnétiques. — Pour déterminer la richesse en oxyde magnétique pur des magnétites artificielles, il y avait à choisir entre les procédés d'oxydation par le grillage ou de réduction par l'hydrogène. On a préféré le premier, parce que les petites quantités de sulfate sodique, de ferrite de chaux et de silicate de fer contenus parfois dans les magnétites n'apportent pas dans le grillage les perturbations qu'elles produisent lorsque l'on opère par réduction. L'augmentation de poids constatée après l'action de l'air, comparée à l'augmentation théorique 3,45 0/0 qu'exige la transformation de Fe^3O^4 en Fe^2O^3 , permet de déterminer facilement la composition de l'oxyde soumis à l'analyse.

Les résultats ainsi obtenus prouvent que les magnétites artificielles contiennent de $\frac{94}{100}$ à $\frac{100}{100}$ de ferrite normal Fe^3O^4 . Ces varia-

tions sont dues à ce que l'oxyde magnétique pur, une fois produit, est capable de s'oxyder au sein du sulfate de soude, lorsque ce fondant ne contient plus de corps réducteurs et que l'atmosphère est restée oxydante.

Afin de bien constater ce fait, après avoir préparé quelques grammes de magnétite avec le sulfure de fer et le sulfate de sodium, on a prélevé une quantité suffisante de l'oxyde produit après la disparition des sulfites d'abord, et à différentes reprises ensuite après un séjour plus ou moins long de la magnétite au sein de la masse fondue. La richesse en Fe^3O^4 , primitivement de $\frac{99}{100}$ à $\frac{100}{100}$, s'est abaissée progressivement en quatre heures à $\frac{93}{100}$, $\frac{89}{100}$, $\frac{83}{100}$ au milieu d'une atmosphère constamment oxydante. Cet appauvrissement opéré, on a élevé la flamme du gaz jusqu'à rendre le milieu gazeux réducteur, et l'on a vu la proportion de Fe^3O^4 reprendre une marche ascendante.

Pendant l'oxydation de la magnétite octaédrique dans ces conditions, sa forme n'est pas altérée, et les surfaces de ses cristaux conservent leur éclat et leur netteté. Il n'en est pas ainsi à la suite du grillage, opéré même très lentement, au contact de l'air; dans ce cas, faces et arêtes prennent un aspect rugueux et perdent beaucoup de leur éclat.

Ces faits permettent de supposer que les cristaux nets et brillants du sesquioxyde de fer octaédrique naturel connu sous le nom de « martite » sont le résultat de l'oxydation de la magnétite au sein même du milieu qui lui a donné naissance.

Propriétés de la magnétite. — L'oxyde de fer magnétique cristallisé obtenu par les divers procédés qui viennent d'être décrits paraît identique à la magnétite naturelle sous bien des rapports. Comme elle, il est fortement attiré par l'aimant, laisse une trace noire sous le pilon, présente l'éclat métallique et affecte, ainsi que la magnétite dans plusieurs gisements, la forme d'octaèdres opaques modifiés quelquefois par de très petites facettes du dodécaèdre rhomboïdal. Sa dureté, 6 à 6,5, diffère peu de celle du minéral comprise entre 5,5 et 6,5. Sa densité, prise par la méthode du flacon, sur 6 grammes de petits cristaux et 10 grammes de gros, a été trouvée égale à 5,25 et 5,21, elle est donc notablement supérieure à la densité moyenne de la magnétite naturelle comprise entre 4,9 et 5,27. La présence de la chaux et de la magnésie dans les produits naturels explique cette différence.

Les cristaux de magnétite pure n'éprouvent pas d'altération après sept heures de contact avec l'eau bouillante; exposés pen-

dant plus d'une heure au milieu d'un courant d'acide carbonique et de vapeur d'eau portés au rouge vif, ils n'absorbent pas d'oxygène.

Les acides chlorhydrique et nitrique étendus de 10 volumes d'eau sont à peu près sans action sur l'oxyde magnétique artificiel, même à une température voisine de l'ébullition. Ces acides concentrés, l'eau régale, le dissolvent lentement, et les résidus laissés après dissolution des $\frac{10}{100}$, $\frac{25}{100}$ ou $\frac{50}{100}$ de la magnétite présentent encore la composition de l'oxyde soumis à l'expérience. Il en est de même lorsque l'on ne fait agir qu'une quantité d'acide chlorhydrique trois fois moindre que la proportion exigée pour la dissolution complète du suroxyde.

Grillée à l'air, la magnétite artificielle pulvérisée se transforme rapidement en peroxyde de fer non magnétique. Celle qui a été obtenue avec le carbonate naturel fait seule exception; le résidu de son oxydation à l'air est encore attiré par l'aimant.

La magnétite naturelle a été reproduite par des procédés très variés qu'il serait trop long d'énumérer ici; aucun d'eux ne présente d'analogie avec ceux que je fais connaître dans ce travail.

Conclusions. — 1° L'oxyde de fer magnétique octaédrique peut être facilement obtenu par la voie sèche en faisant agir le fer pur, sulfuré, oxydé ou carbonaté, sur les sulfites et les sulfures alcalins fondus; au sein des sulfates, l'addition d'un corps réducteur est, dans certains cas, nécessaire, mais il faut toujours opérer au milieu d'une atmosphère oxydante.

2° La formation des cristaux paraît due à l'oxydation lente d'un sulfure double alcalino-ferreux tenu d'abord en dissolution dans la masse fondue.

3° L'oxyde magnétique artificiel est identique à la magnétite naturelle.

N° 64. — Note sur un nouveau réactif des sels de cuivre;
par M. ALIAMET.

Préparation du réactif. — On fait dissoudre dans de l'eau distillée du sulfite neutre de sodium, de telle sorte que la solution soit saturée à froid.

On y ajoute alors une certaine quantité d'acide pyrogallique qui s'y dissout très bien. Le réactif est ainsi incolore et se conserve longtemps sans prendre de coloration.

Action de ce réactif pyrogallo-sulfite sur les sels de cuivre. — Dans un sel de cuivre en solution aqueuse de concentration moyenne, ce réactif produit une coloration rouge sang intense, comparable à celle du sulfocyanure ferrique.

En solution même très étendue, la coloration est encore très appréciable, aussi ai-je cherché à utiliser cette réaction dans la recherche de traces infinitésimales de cuivre.

Voici, du reste, les données d'une de mes expériences.

J'ai pesé 0^{re},5 de sulfate de cuivre cristallisé pur, et dissous de façon à faire 1 litre

$$1^{\text{re}} = \frac{1}{2000} \text{ de gramme de sulfate de cuivre.}$$

J'ai pris alors 1 centimètre cube de la liqueur au $\frac{1}{2000}$ et je l'ai étendu de façon à faire 3 litres.

Le titre de la nouvelle solution était donc :

$$1^{\text{re}} = \frac{1}{3000000} \text{ de gramme de SO}_4\text{Cu.}$$

et cependant cette liqueur si diluée donnait encore une coloration rose orangé très sensible en opérant dans un tube à essai sur un fond blanc.

Il n'est pas douteux qu'on puisse arriver à une sensibilité telle qu'on puisse déceler $\frac{1}{4000000}$ de gramme de sulfate de cuivre, par l'emploi de ce réactif.

1^{re} Remarque. L'emploi de l'acide pyrogallique seul donne bien une coloration rouge, mais elle est bien moins sensible qu'en présence du sulfite neutre de sodium.

2^{re} Remarque. Les essais tentés par moi avec le phénol et l'hydroquinone n'ont donné aucun résultat.

N° 65. — Sur les hydrates de l'arséniate de soude;

Note de M. H. LESCEUR.

L'arséniate de soude cristallisé, tel que le commerce le livre pour l'usage médical, s'écarte d'ordinaire dans de notables proportions de la teneur en eau que lui assigne la pharmacopée française : 40,8 0/0 ou 15 équivalents. M. J. Lefort, ayant dosé l'eau dans dix échantillons secs et bien cristallisés, provenant de différentes maisons de droguerie, a trouvé les résultats suivants (1) :

Échantillon.	Eau pour 100.	Échantillon.	Eau pour 100.
1.....	44.05	6.....	43.65
2.....	42.60	7.....	45.09
3.....	53.98	8.....	43.83
4.....	56.07	9.....	54.28
5.....	43.97	10.....	57.45

(1) J. LEFORT, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 5^e série, t. 4, p. 486.

La même incertitude existe dans les ouvrages de pharmacie touchant la composition et les conditions de formation des hydrates d'arséniate de soude, ainsi que le montre le résumé suivant :

Auteurs.	Composition des cristaux.	Température de la cristallisation.
Soubeyran.....	$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 \cdot 9\text{HO}$	au-dessus de $+20^\circ$
—	$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 \cdot 13\text{HO}$	au-dessous de $+20^\circ$
—	$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 \cdot 27\text{HO}$	à 0°
Gmelin.....	$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 \cdot 17\text{HO}$	à $+20^\circ$
Setterberg.....	$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 \cdot 28\text{HO}$	à 0°
J. Lefort.....	$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 \cdot 16\text{HO}$	de $+14^\circ$ à $+20^\circ$
Lajoux (1).....	$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 \cdot 25\text{HO}$	au-dessous de $+20^\circ$
—	pas de comp. fixe	au-dessus de $+18^\circ$
Codex 1884.....	$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 \cdot 15\text{HO}$	entre $+15^\circ$ et $+20^\circ$

Cependant, des raisons théoriques et principalement l'isomorphisme ne permettent pas d'assigner aux hydrates de l'arséniate de soude d'autres formules que celles des hydrates correspondants du phosphate de soude. L'examen de la dissociation de l'arséniate de soude hydraté conduit aux mêmes conclusions et permet d'expliquer les écarts rencontrés dans la pratique.

I. *Déshydratation de l'arséniate de soude cristallisé.* — 1° A $+20^\circ$.

	Tension en millimètre de mercure.
Solution saturée, environ.....	16,0
$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 + 25,89\text{HO}$ solide.....	16,0
$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 + 15,55\text{HO}$ » effleuri.....	15,8
$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 + 15,14\text{HO}$ »	16,0
$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 + 14,94\text{HO}$ »	4,6
$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 + 2,76\text{HO}$ »	4,6
$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 + 1,08\text{HO}$ »	4,6
$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 + 0,87\text{HO}$ » tension inférieure à..	1,0

2° A 100° . — On distingue quatre périodes pendant la déshydratation :

a. Le sel est fondu en un liquide homogène. La pression diminue à mesure que l'eau s'en va.

b. Une seconde période correspond à la saturation de la solution. La tension se fixe à 424 millimètres et demeure invariable.

c. Pendant une troisième période, le sel est devenu entièrement solide ; il offre une tension uniforme qui ne peut être que la tension de dissociation du composé à 15HO .

d. Enfin, la tension s'annule quand le sel prend la composition du monohydrate.

II. *Hydratation du sel à 15HO.* — Ce sel, en beaux cristaux, a été placé sous une cloche humide après avoir été finement pulvérisé. Entre les températures de $+5^{\circ}$ à $+8^{\circ}$, il absorbe la vapeur d'eau sans devenir humide, et d'une façon lente et continue.

Tension à $+5^{\circ}$.

$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}^5 + 16,56\text{HO}$	4,2
$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}^5 + 16,82\text{HO}$	4,5
$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}^5 + 17,55\text{HO}$	4,5
$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}^5 + 18,07\text{HO}$	4,5

La série des mesures qui précèdent rend manifeste l'existence de trois hydrates. Le plus haut degré d'hydratation est, comme on le voit, mal défini par sa tension de dissociation qui, à $+20^{\circ}$, se confond avec la tension maximum de la solution saturée.

La suite de la dissociation montre clairement que la formule du deuxième composé est



Elle fait voir également que cet hydrate se transforme, en s'effleurissant, en monohydrates sans engendrer d'autres composés intermédiaires. Voici la tension de ces hydrates en fonction de la température :

Température.	$2\text{NaO} \cdot \text{AsO}^5 \cdot 15\text{HO}$.	Degré supérieur d'hydratation.	Solution saturée.
0°	environ 1,0	3,1	4,1
5°	» 1,2	4,5	6,2
10°	» 2,1	7,5	8,7
20°	» 4,6	16,0	16,0
30°	» 15,0	partiellement fondu	»
40°	» 29,0	»	»
60°	» 77,0	»	»
79°	» »	»	176,0
80°	» 188,0	»	»
100°	» 424,0	»	424,0

On voit que dans les circonstances ordinaires, le degré supérieur d'hydratation s'effleurit rapidement; mais le sel à 15HO n'est ni efflorescent ni déliquescent. La cristallisation opérée au-dessus de 23° ne peut donner que ce dernier hydrate; mais celui-ci ramené au-dessous de 23° peut ensuite, soit dans une atmosphère saturée d'humidité, soit dans les eaux-mères où il s'est produit, absorber de l'eau et se transformer plus ou moins complètement

dans le degré supérieur d'hydratation. Exposé à l'air, il perd ensuite, sans difficulté, l'eau surnuméraire.

Ainsi, dans la préparation de l'arséniate de soude officinal, les autres détails étant quelconques, il est suffisant et nécessaire pour avoir un produit de composition constante $2\text{NaO} \cdot \text{AsO}_5 \cdot 15\text{HO}$, de dessécher le sel obtenu (réduit en poudre fine) à l'air libre et à la température ordinaire (1).

N° 66. — Sur une combinaison de l'hématine avec le bioxyde d'azote; par M. Georges LINOSSIER.

On sait que l'hémoglobine possède la propriété de former avec un certain nombre de gaz, oxygène, oxyde de carbone, acétylène, bioxyde d'azote, etc., des combinaisons cristallisables.

Ces gaz se combinent-ils à l'hématine? La solution de cette question n'est pas sans présenter un certain intérêt. Il n'est pas indifférent de savoir si, dans l'hémoglobine, la propriété de fixer les gaz appartient au noyau colorant ferrugineux ou au noyau albuminoïde.

On connaît déjà des combinaisons de cet ordre :

Le corps que l'on désigne habituellement sous le nom d'hématine, représente la combinaison de l'hématine réduite avec l'oxygène et devrait être, pour cette cause et pour rappeler ses relations avec l'oxyhémoglobine dont il provient, appelé oxyhématine. Il perd facilement cet oxygène sous l'influence des corps réducteurs, et se transforme en hématine réduite (à qui devrait être réservé le nom d'hématine). Celle-ci peut à son tour absorber l'oxygène de l'air et se transformer en oxyhématine.

Popoff a signalé (*Centralbl. f. die medic. Wissenschaft*, 1868, p. 657) et Saderholm a étudié (*Die Gerichtlich-medicinische diagnosis der ohlenoxydvergiftung*. Berlin, 1876) dans des recherches dont j'ai contrôlé l'exactitude, une combinaison d'hématine réduite et d'oxyde de carbone, caractérisée par un spectre d'absorption particulier.

Enfin une dissolution alcaline d'hématine est profondément modifiée, au point de vue de ses caractères optiques, par l'addition d'une petite quantité de cyanure de potassium. Le spectre d'absorption de l'hématine ainsi modifiée est décrit par Hopp Seyler dans son *Traité de chimie physiologique* (p. 389). Ce fait peut permettre de supposer l'existence d'une combinaison d'hématine et d'acide cyanhydrique.

(1) M. Grimaux (*Bull.*, t. 42, p. 203) a déjà indiqué que l'arséniate de soude, isomorphe avec le phosphate de soude $\text{PhO}^4\text{HNa}^3, 7\text{H}^2\text{O}$ doit être représenté par la formule $\text{AsO}^4\text{HNa}^3, 7\text{H}^2\text{O}$ qui exige une perte de 43,26 au rouge; l'expérience a donné 43,5.

Le bioxyde d'azote, étant de tous les gaz celui qui fournit avec l'hémoglobine la combinaison la plus stable, il était présumable qu'on réussirait à le combiner à l'hématine; c'est ce que l'expérience a confirmé.

Une solution d'hématine réduite ou d'oxyhématine dans l'alcool ammoniacal absorbe énergiquement le bioxyde d'azote. Elle devient d'un rouge brillant non dichroïque. Examinée au spectroscope, elle présente, au lieu du spectre classique de l'hématine en solution alcaline, un spectre analogue à celui de l'oxyhémoglobine. Il se compose comme ce dernier de deux bandes plus ou moins larges suivant la concentration de la dissolution et situées entre les raies D et E de Fraunhofer. La seconde est beaucoup moins nette que la première et peu visible quand la dissolution est étendue.

Ce spectre, dont les caractères varient quelque peu avec la concentration de la dissolution et la nature du dissolvant, est assez difficile à distinguer du spectre de l'hémoglobine oxyazotique; ce dernier est toutefois plus intense, ses deux bandes ont une intensité à peu près égale, et la première semble légèrement plus rapprochée de l'extrémité violette du spectre. Quand on traite à l'abri de l'air une solution d'hémoglobine oxyazotique par la potasse, une observation superficielle peut donc faire croire que ce réactif qui détruit si facilement l'oxyhémoglobine est sans action sur la combinaison oxyazotique.

Il n'en est rien : un examen plus attentif permet de voir que l'hémoglobine oxyazotique est en réalité décomposée et qu'il se produit dans cette réaction de l'hématine oxyazotique identique à celle que l'on obtient par synthèse.

L'hématine oxyazotique est moins soluble dans l'alcool ammoniacal que l'oxyhématine.

Les réducteurs (sulfure d'ammonium, sel ferreux) sont sans action sur cette dissolution. L'oxygène de l'air l'attaque et la transforme en une solution d'oxyhématine, en même temps que le bioxyde d'azote passe à l'état d'azotite d'ammonium.

Il semble y avoir contradiction entre ces deux faits : que l'oxygène déplace le bioxyde d'azote de sa combinaison avec l'hématine, et qu'il est pourtant déplacé par lui dans l'oxyhématine; mais il faut remarquer que la substitution s'accompagne dans l'un et l'autre cas de la transformation d'une certaine quantité de bioxyde d'azote en azotite alcalin, transformation qui communique à la réaction, dans son ensemble, son caractère exothermique.

Si, sur la solution où l'oxyhématine a été régénérée par l'action de l'oxygène, on fait agir un réducteur, il se produit un phénomène

curieux : si l'on suit à l'aide du spectroscope les phases de la réaction, on voit d'abord apparaître les bandes caractéristiques de l'hématine réduite. Puis ces bandes s'effacent peu à peu et sont remplacées par le spectre de l'hématine oxyazotique. J'interprète ainsi cette réaction : le réducteur (sulfure alcalin ou sel ferreux) agit d'abord sur l'hématine qu'il réduit, puis il porte son action sur l'azotite alcalin, dissous dans la liqueur, et régénère du bioxyde d'azote qui se combine instantanément à l'hématine réduite. J'ai constaté que les deux réducteurs ci-dessus agissent, en effet, sur les solutions alcalines des azotites ; la réduction est profonde et l'azote se dégage à l'état d'ammoniaque. Ne peut-on pas supposer que cette réduction s'arrête au terme intermédiaire bioxyde d'azote en présence de l'hématine qui forme avec ce gaz une combinaison sur laquelle les mêmes réducteurs n'ont, nous l'avons constaté, aucune action ?

Une expérience vient à l'appui de cette interprétation. Si à une solution d'hématine dans l'alcool ammoniacal, on ajoute une goutte d'un azotite alcalin, puis du sulfure d'ammonium ou du tartrate ferreux, on constate au spectroscope la même série de phénomènes que ci-dessus, c'est-à-dire l'apparition immédiate des bandes d'absorption de l'hématine réduite, puis leur remplacement graduel par les bandes d'absorption de l'hématine oxyazotique.

Je poursuis l'étude de ce composé et compte que cette étude me servira de point de départ pour un travail d'ensemble sur les combinaisons de l'hématine avec les gaz.

67. — Note sur l'isodulcite ; par M. B. RAYMANN.

Après la publication de M. *Em. Fischer* (*Bull.*, t. 30, p. 821) sur les combinaisons de la phénylhydrazine avec les sucres, j'ai préparé de nouveau la combinaison de l'isodulcite avec la phénylhydrazine. Quand on fait réagir ces deux substances en solution aqueuse très concentrée, ou mieux dans l'alcool absolu, il se forme en peu de temps une substance très peu soluble à l'alcool, et qui fond à 151° C.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie $C^{12}H^{10}Az^4O^4$.
C	56.6	56.69
H	7.7	7.08
Az	11.08	11.03
O	»	25.20

C'est un produit intermédiaire de la réaction $C^6H^{12}O^4Az^2HC^4H^5$.

Quand on chauffe l'isodulcite sur le chlorhydrate de phénylhydrazine et l'acétate de soude en milieu aqueux, on obtient une substance jaune (cristallisée dans beaucoup d'eau) qui fond à 171° C. et dont l'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie $C^{30}H^{32}Az^4O^7$.
C.....	62.92	63.16
H.....	7.1	6.43
Az.....	16.5	16.37
O.....	"	14.04

Dans la solution aqueuse on a trouvé beaucoup d'ammoniaque et d'aniline ; il résulte de là que cette combinaison est celle qui a été décrite par MM. *Em. Fischer et Jules Tafel* (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1092).

La combinaison, à laquelle j'ai attribué la formule $C^{30}H^{32}Az^4O^7$, n'était pas donc suffisamment pure, elle ne fondait pas complètement au point de fusion, 171° C.

Très prochainement, j'aurai l'honneur de présenter à la Société un mémoire sur les produits de la réaction de l'isodulcite sur les bases aromatiques : l'aniline, la toluidine, et même la métanitriline.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Recherches sur le titane ; O. von der PFORDTEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 337, p. 201 à 235). — Le tétrachlorure de titane, débarrassé du chlore en excès et du chlorure ferrique qui l'accompagne, par distillation sur du sodium ou sur un autre métal, est encore coloré en jaune. Cette coloration persistante est due à de l'oxychlorure de vanadium. On s'en débarrasse par un traitement prolongé par un peu d'amalgame de sodium à froid. L'amalgame se recouvre d'une substance noire, qui est un chlorure inférieur de titane et qui renferme le vanadium ; le tétrachlorure de titane est alors incolore. Le vanadium se rencontre dans le rutile de Saint-Yrieix (Deville), dans celui de Norvège et sans doute dans le rutile d'autres origines. Il faut donc en tenir compte dans la préparation de l'acide titanique pur.

Le tétrachlorure de titane est violemment décomposé par l'eau, avec mise en liberté d'une partie de l'acide titanique produit. Il se dissout au contraire très bien dans l'alcool, et la solution reste limpide lorsqu'on l'étend d'eau. Il se dissout dans l'éther en don-

nant une solution jaune. Traité par l'acide chlorhydrique concentré, il s'y combine avec une forte élévation de température en donnant un corps jaune qui se redissout par l'agitation.

Acide titanique gélatineux. — Lorsqu'on reprend par l'acide chlorhydrique de concentration moyenne le produit de la fusion de l'acide titanique avec CO^3K^2 , après lavage à l'eau froide, on obtient une solution qui, au bout d'un certain temps, se prend en gelée; si l'on fait bouillir celle-ci avec de l'eau, après l'avoir lavée, elle se transforme en acide métatitanique.

Degrés inférieurs de combinaison du titane. — Après avoir rappelé les travaux antérieurs sur ce sujet, dus à Ebelmen, Deville, MM. Friedel et Guérin, l'auteur expose les résultats qu'il a obtenus en traitant le tétrachlorure de titane par l'amalgame de sodium. On obtient ainsi le dichlorure que MM. Friedel et Guérin ont préparé par l'action de l'hydrogène sur le sesquichlorure. Si ce dichlorure reste longtemps en présence d'un excès de tétrachlorure, il se produit en outre du sesquichlorure violet. Le dichlorure ainsi obtenu est noir et se dissout dans l'eau et dans l'alcool avec une couleur brune. La solution alcoolique s'oxyde lentement à l'air, en restant limpide; la solution aqueuse laisse déposer au contraire de l'acide titanique. Le dichlorure de MM. Friedel et Guérin est soluble avec une couleur jaune et se fait avec dégagement d'hydrogène; l'addition d'ammoniaque produit dans cette solution un précipité bleu (sesquioxyde de titane). Les réactions que présente la solution brune obtenue par l'auteur sont indiquées plus loin et correspondent aux solutions de protoxyde.

La réduction des solutions titaniques par l'amalgame de sodium détermine une coloration violette due à la formation du sesquioxyde; le zinc et l'acide chlorhydrique conduisent au même degré d'oxydation, mais avec une couleur verte. Le produit violet de réduction de l'acide titanique par l'hydrogène renferme, d'après l'auteur, Ti^7O^{12} et non Ti^3O^5 . Quant aux détails dans lesquels entre l'auteur au sujet de ces réductions, ils ne peuvent guère être résumés.

Voici, pour terminer, quels sont les caractères comparatifs des divers chlorures de titane et les réactions des solutions correspondantes :

	TiCl^4 .	TiCl^3 .	TiCl^2 .
Solubilité dans l'eau..	Soluble. Solution incolore.	Soluble. Solution violette ou verte.	Soluble. Solution brune.
Solubilité dans l'alcool	Soluble. Solution incolore.	Soluble. Solution violette ou verte.	Soluble. Solution brune.
Solubilité dans l'éther.	Solution jaune.	Insoluble.	Insoluble.
Solubilité dans HCl ...	Soluble.	Peu soluble.	Peu soluble.

	TiO ² Solution alcoolique additionnée d'eau.	Ti ⁴ O ³ Solution violette (amalgame de sodium et solution de tétrachlorure) ou solution verte obtenue de même par TiF ⁴ .	TiO Solution brune obtenue par amalgame et TiCl ⁴ .
Réaction de l'éther....	"	"	Brune.
Ammoniaque.....	Précipité blanc.	Précipité bleu-noir.	Précipité noir.
Phosphate disodique...	Blanc.	Blanc bleuâtre.	Bleu noir.
Oxalate de sodium....	Blanc.	Colorat. jaune brun	Précipité brun vert, soluble en brun dans un excès.
Acétate de sodium....	Blanc.	"	Précipité brun vert, soluble en brun.
Ferrocyanure de potas- sium	Orangé clair.	Rouge brun clair.	Brun foncé.
Ferricyanure potassi- que	Jaune.	Café au lait.	Brun clair.
Molybdate ammonique.	Blanc.	Vert noir.	Brun foncé.
Succinate de sodium ..	Blanc.	Gris bleu.	Vert noir.
Tanin	Précipité orangé	Solution jaune brun	Solution brune.

ED. W.

Sur la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air ; R. BLOCHMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 237, p. 39 à 90).

— Des déterminations entreprises par l'auteur il résulte que l'air renferme en moyenne 3 volumes d'acide carbonique pour 10,000 volumes, avec les nombres extrêmes 2^{vol.}, 84 et 3^{vol.}, 15. Ce résultat est conforme à ceux auxquels sont arrivés récemment d'autres expérimentateurs, entre autres MM. Müntz et Aubin. Le chiffre de $\frac{4}{10000}$ admis généralement d'après les expériences de Saussure est donc certainement trop élevé. La méthode employée par l'auteur est celle de Pettenkofer, mais avec certaines dispositions d'appareils qui lui donnent plus de précision ; cette méthode est fondée sur le titrage d'une solution de baryte avant et après son action sur un volume déterminé d'air (5 à 6 litres).

ED. W.

Hydrate de chaux cristallisé ; S. GLINKA (*Bull. Soc. min.*, t. 10).—L'auteur, en examinant des échantillons de ciments hydrauliques (surtout de ciments romains) conservés à l'École des ponts et chaussées de Saint-Petersbourg, a remarqué qu'il s'était formé, dans les cavités et à la face inférieure des briquettes, de petites lamelles rectangulaires ou hexagonales d'hydrate calcique Ca(OH)². Ce produit a été décrit par divers auteurs comme hexa-

gonal ou rhomboïdrique; les cristaux, étudiés optiquement par M. Glinka, sont en réalité des prismes orthorhombiques associés souvent trois à trois, suivant la loi de l'aragonite, de manière à simuler des individus hexagonaux.

L. B.

Cristaux artificiels d'argent; G. von RATH (*Zeits. f. Kryst.*, t. 12, p. 545). — L'auteur a examiné des cristaux obtenus par M. Ulrich lors de l'affinage électrolytique d'un lingot d'argent aurifère. Presque toute la masse (environ 20^{kg}) était formée d'arborisations très fines; on y trouva 44 cristaux isolés (de 1 à 7^{mm}) offrant les faces a^1 pb^1 a^2 $a^{1/3}$ $a^{2/5}$ $a^{2/3}$ ($b^1 b^{1/5}$ $b^{1/7}$); macles a^1 .

L. B.

Sur quelques métaux; V. MEYER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 497). — I. *Point de fusion du magnésium.* — Le nombre 500° donné dans beaucoup de traités est, ainsi que l'ont déjà remarqué les fabricants de ce métal, beaucoup trop bas; M. A. Meyer notamment a observé que le magnésium est moins fusible que le bromure de sodium, lequel fond vers 700°. L'auteur a chauffé simultanément au sein de l'hydrogène pur, dans deux nacelles séparées, du magnésium et du carbonate de sodium; la fusion avait lieu au rouge vif, le métal fondant un peu au-dessous du carbonate. Comme celui-ci fond à 810° (Le Châtelier), le point de fusion du magnésium doit être très voisin de 800°.

II. *Distillation et purification du mercure.* — Cette partie du travail a été faite en commun avec M. Dacomo: à du mercure, on ajouta du plomb, du bismuth, de l'étain, du sodium et du cuivre, et l'on distilla douze fois de suite, d'abord dans une cornue en porcelaine, puis dans une cornue de verre. Ce n'est qu'au bout de ces opérations qu'on obtint un métal chimiquement pur (attaque de 2^{er} par l'acide nitrique, et calcination du nitrate dans un creuset de platine dont le poids ne doit pas varier). Il y a donc avantage, si l'on veut rapidement purifier le mercure, à le transformer en nitrate mercurieux, purifier celui-ci par cristallisations successives, etc., plutôt que de procéder par distillation.

III. *Volatilité du germanium.* — Ce métal est bien plus fixe que ne l'avait annoncé M. Winkler. L'auteur, ayant cherché avec M. J. Meisching à prendre la densité de vapeur sur des échantillons communiqués par M. Winkler, en se servant de leur appareil précédemment décrit (*D. ch. G.*, t. 10, p. 3925). — *Bull.*, t. 47, p. 399) n'a observé aucune volatilisation, à la température

de 1,350°, lorsqu'ils opéraient soit dans l'hydrogène, soit dans l'azote. Les observations sont bien d'accord avec une communication inédite de MM. Nilson et Pettersson, qui, dans l'acide carbonique, n'avaient constaté aucune volatilisation sensible, même à 1,500°. A ces hautes températures, le germanium attaque fortement le platine en donnant un alliage fusible; la porcelaine n'est pas attaquée.

IV. *Volatilité du magnésium.* — De même pour le magnésium, les recherches entreprises par l'auteur, en commun avec MM. J. Mensching et C. Meyer ont toujours échoué. Le magnésium introduit dans un appareil en porcelaine chauffé au rouge blanc et rempli d'azote, se combine avec celui-ci avec dégagement de chaleur; on voit, au moment de la chute, quelques bulbes se dégager, puis il y a absorption. Dans l'hydrogène, on n'observe pas trace de volatilisation; de plus, le magnésium attaque la porcelaine en formant un siliciure. On ne peut non plus opérer dans l'acide carbonique qui est réduit en charbon et oxyde de carbone. Les auteurs se sont alors adressés à ce dernier gaz, mais là encore leur échec a été complet.

L'auteur ajoute qu'il a fait encore quelques essais sur l'antimoine; celui-ci répand déjà des vapeurs à 1,300°; on ne peut cependant prendre encore sa densité de vapeur à cette température. M. Meyer espère pouvoir être bientôt en mesure de le faire à 1,600°.

L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Note sur la préparation de l'acide β -iodopropionique; V. Meyer (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3294). — L'auteur recommande le procédé de préparation suivant. On oxyde la glycérine par l'acide azotique, on chasse l'excès d'acide azotique au bain-marie, et on dissout le sirop qui reste dans l'eau, de manière à avoir une liqueur de densité 1,26. On ajoute 30 centimètres cubes de cette solution à l'iodure de phosphore provenant de l'action de 50 grammes d'iode sur 6^{gr},5 de phosphore. La réaction commence d'elle-même, ou après un léger chauffage au bain-marie. On laisse refroidir, et on obtient une masse formée de grandes lames incolores, qu'une seule cristallisation dans l'eau suffit à purifier.

A. FB.

Note sur quelques sels de l'acide lactique, H. MEYER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2454). — *Lactate de baryum*. — Lorsqu'on fait bouillir l'acide lactique de fermentation avec un excès de carbonate de baryum et qu'on filtre, on obtient par concentration un sirop incolore, à réaction neutre, qui est généralement considéré comme incristallisable. Cependant, au bout de quelques semaines, on voit apparaître de petites masses dont l'aspect rappelle celui des moisissures et qui ne tardent pas à envahir tout le liquide. Ces cristaux répondent à la formule $(C^3H^5O^3)_2Ba + 4H^2O$; ils fondent à 100° , mais ne perdent pas plus de 3 molécules d'eau à cette température et même à 130° .

Lactate d'aluminium, $Al^2(C^3H^5O^3)^6$. — En traitant le lactate de baryum en solution aqueuse par le sulfate d'aluminium et en concentrant la liqueur filtrée, on obtient une masse solide, qui cristallise en octaèdres tricliniques par évaporation lente de la solution alcoolique additionnée d'une petite quantité d'éther.

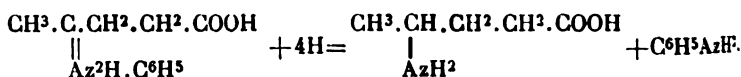
Lactate de sodium et d'aluminium. — En neutralisant par la soude une solution de lactate d'aluminium, et en concentrant la liqueur, on obtient de beaux prismes et des lames contenant $5H^2O$ ou $5,5H^2O$. Ce sel perd $4H^2O$ par chauffage à 100° dans le vide et répond alors à la formule $Al^2(C^3H^5O^3)^3(C^3H^4NaO^3)^3 + H^2O$ (ou $+1,5H^2O$).

A. FB.

Sur l'acide butyrique pur; A. BANNOW (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2552). — D'après les recherches de l'auteur, il ne semble pas que la distillation fractionnée puisse permettre d'obtenir de l'acide butyrique pur. Il recommande de purifier l'acide en le transformant en son éther éthylique et recueillant la portion du produit qui bout à $120-121^\circ$.

A. FB.

Sur l'acide γ -amidovalérianique; J. TAFEL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2414). — Lorsqu'on réduit à froid, par l'amalgame de sodium et l'acide acétique, le dérivé phénylhydraziné de l'acide lévulique, il se produit de l'acide γ -amidovalérianique, suivant la réaction



On dissout 20 grammes d'acide phénylhydrazine - lévulique dans 200 grammes d'alcool à 96 0/0, et on ajoute, par portions de 10 à 20 grammes, 700 grammes d'amalgame de sodium à 2,5 0/0, on maintient la liqueur acide, par addition d'acide acétique cristal-

isable, et on a soin que la température ne dépasse pas 15°. Le produit de la réaction, alcalinisé par la soude, est évaporé à sec au bain-marie, dans le vide ; on pulvérise le résidu, on le lave à l'éther pour enlever l'aniline, on ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique concentré, on filtre et on concentre au bain-marie. La solution chlorhydrique, évaporée dans le vide, fournit le chlorhydrate de l'acide amidé sous la forme d'un sirop qui ne tarde pas à se solidifier. Le sel de plomb, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, fournit un acide qu'on purifie en précipitant sa solution aqueuse concentrée par l'addition d'alcool, puis d'éther.

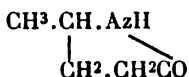
L'acide γ -amidovalérienique ainsi obtenu est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, la ligroïne et la benzine ; il fond à 193° ; à une température plus élevée, il se volatilise et se transforme en anhydride. Le chlorhydrate, assez soluble dans l'alcool, est précipité de sa solution sous la forme de lamelles brillantes, lorsqu'on y ajoute de l'éther.

Anhydride γ -amidovalérienique C^5H^9AzO . — L'acide γ -amidovalérienique distillé au bain d'huile, à 250-260°, seul ou avec du chlorure de sodium, fournit un produit qui, traité par un excès de carbonate de potassium, donne une huile qu'on dissout dans l'éther. La solution étherée, séchée sur le carbonate de potassium et distillée, fournit l'anhydride γ -amidovalérienique, qui bout à 248°, sous la pression de 743 millimètres, et cristallise dans un mélange réfrigérant. Cet anhydride est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine et la ligroïne chaude.

La solution aqueuse, acidifiée par l'acide sulfurique, et traitée par le nitrite de sodium, se colore en jaune intense. Par épuisement à l'éther, on obtient un dérivé nitrosé, huile jaune douée d'une odeur particulière.

La distillation de l'anhydride γ -amidovalérienique sur la poudre de zinc, fournit une huile peu soluble dans l'eau, présentant les réactions du pyrrol.

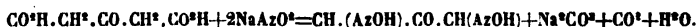
L'anhydride γ -amidovalérienique semble avoir l'une des deux formules de constitution suivantes :



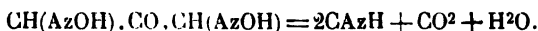
A. FB.

Sur la diisonitroso-acétone ; H. de PECHMANN et K. WEHSARG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2465). — Lorsqu'on fait agir un azotite sur de l'acide acétone-dicarbonique pur, il se

produit une vive réaction, et il se dépose des cristaux incolores de *diisonitroso-acétone*, formée d'après l'équation



Pour préparer ce corps, on emploie l'acide acétone-dicarbonique brut, qui contient encore de l'acide sulfurique. On en dissout 50 grammes dans 100 grammes d'eau et on ajoute à la dissolution bien refroidie 40 grammes d'azotite de sodium en solution saturée. Lorsque la réaction est terminée, on ajoute de l'acide azotique étendu, tant qu'il se forme un précipité. Ce corps peut être purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique, qui le laisse déposer sous la forme de prismes brillants, fusibles avec décomposition à 143-144°. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau froide, le chloroforme, la benzine et la ligroïne. En solution aqueuse, il se décompose par le chauffage suivant l'équation



Les acides donnent lieu à la même réaction, et à la formation d'hydroxylamine.

Avec les alcalis, la diisonitroso-acétone forme des sels orangés bien cristallisés, dont la solution supporte l'ébullition sans s'altérer. Chauffée avec du phénol et de l'acide sulfurique, elle donne un liquide rouge, se colorant plus fortement par l'addition d'eau et d'alcali. Avec le chlorure ferrique, elle donne une coloration rouge brunâtre.

A. FB.

Action de l'acide nitreux sur les acétones ; L. CLAISEN (*D. ch. G. t. 20*, p. 252). — L'acide nitreux à l'état naissant convertit aisément les acétones en nitroso-acétones. Un mélange d'acétone ordinaire, de nitrite d'amyle et d'acide chlorhydrique, chauffé au bain-marie, donne lieu à une réaction tumultueuse, dont le produit principal est la nitroso-acétone

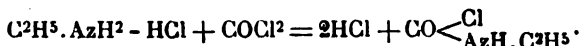


L'acétophénone se convertit dans les mêmes conditions en un composé cristallin fusible à 133-134°, qui paraît être un chlorhydrate de nitroso-acétophénone.

Le nitrite d'amyle réagit également sur les aldéhydes, en donnant des produits dont l'étude n'est pas encore achevée. AD. F.

Préparation de chlorures d'urées et d'éthers isocyaniques ; L. GATTERMANN et G. SCHMIDT (*D. ch. G., t. 20*, p. 118). — *Phosgène et chlorhydrate d'éthylamine*. — Lorsqu'on traite du chlorhydrate d'éthylamine bien desséché

par un courant rapide de gaz phosgène à la température de 250-270°, on voit distiller un liquide incolore, qui n'est autre que le *chlorure d'éthylurée*, formé suivant l'équation :



Ce corps bout à 92°; son odeur est extrêmement pénétrante. Au contact de l'eau, il se convertit en acide carbonique et chlorhydrate d'éthylamine. Distillé avec de la chaux vive, au bain-marie, il se transforme en isocyanate d'éthyle.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange du chlorure précédent avec du toluène et du chlorure d'aluminium, on obtient par les méthodes habituelles de l'*éthyltoluamido*



fusible à 96°. En substituant dans cette réaction la benzine au toluène, on obtient de l'*éthylbenzamido* $C^6H^5.CO.AzH.C^2H^5$ fusible à 67°.

Phosgène et chlorhydrate de méthylamine. — En opérant comme précédemment, on obtient au moyen de ces deux corps le *chlorure de méthylurée* $CO < \begin{smallmatrix} Cl \\ AzH.CH^3 \end{smallmatrix}$: ce composé se présente en cristaux fusibles à 90°, et distille sans altération à 93-94°. La distillation avec de la chaux le transforme en isocyanate de méthyle.

Chauffé avec du toluène et du chlorure d'aluminium, il fournit de la *méthyltoluamido* $CH^3.C^6H^4.CO.AzH.CH^3$ en lamelles incolores fusibles à 143°.

AD. F.

Sur la réaction que donne la guanine avec l'acide nitrique et la potasse; E. DE BRÜCKE (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 617). — La guanine est additionnée d'acide nitrique concentré, préalablement étendu d'un demi-volume d'eau, et le tout est évaporé au bain-marie jusqu'à siccité complète. On obtient ainsi un résidu jaune-serin, assez soluble dans l'eau bouillante : on ajoute goutte à goutte de la potasse jusqu'à dissolution totale; on obtient ainsi un liquide jaune d'or. Évaporé à sec à feu nu, ce liquide fournit une masse d'un bleu indigo, qui, abandonnée à l'air, passe au pourpre, puis au rouge et enfin au jaune. Ces changements de coloration sont dus à l'humidité, car si l'on parvient à éviter le contact de l'air humide (en interposant des appareils dessiccateurs appropriés), la coloration bleue persiste indéfiniment. On peut, dans cette réaction, remplacer la potasse par l'eau de baryte.

La xanthine fournit dans les mêmes conditions une coloration bleue analogue à celle que donne la guanine. AD. F.

Nouvelles synthèses de la guanylurée; E. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 90, p. 68). — 1° On chauffe dans un appareil distillatoire un mélange intime de carbonate de guanidine (1 p.) et d'uréthane (2 p.) à la température de 160° : il distille de l'alcool, et il se sublime du carbonate d'ammoniaque; on laisse tomber la température à 145-150°, et on continue à chauffer tant qu'il passe de l'alcool. On laisse refroidir, on reprend le produit par l'eau et on précipite la solution filtrée par le sulfate de cuivre et la soude : la guanylurée se précipite à l'état de combinaison cuivrique, en flocons volumineux, que l'on fait cristalliser dans l'eau bouillante. La réaction peut être exprimée par l'équation :



2° Un mélange de cyanate de potassium et de chlorhydrate de guanidine est chauffé avec précaution : vers 180°, il se fait une réaction subite, accompagnée d'un vif dégagement de gaz; on laisse refroidir, on reprend par l'eau, et on sépare la guanylurée à l'état de combinaison cuivrique.

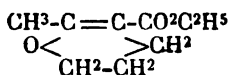
Recherche de la guanidine. — Un des meilleurs procédés pour la recherche de la guanidine consiste à transformer cette base en guanylurée en la chauffant (à l'état de carbonate) avec de l'urée ou avec de l'uréthane : les sels de guanidine sont en effet beaucoup plus solubles que ceux de guanylurée. Ce dernier composé fournit un *nitrate* $\text{C}^{\text{e}}\text{H}^{\text{e}}\text{Az}^{\text{e}}\text{O}.\text{AzO}^{\text{e}}\text{H}$, qui cristallise en aiguilles blanches peu solubles et caractéristiques; il donne également un chloraurate en longues aiguilles d'un jaune d'or.

Un des sels les plus caractéristiques de la guanidine est le *cyanurate* $(\text{CAzOH})^3\text{CH}^{\text{e}}\text{Az}^{\text{e}}$. On l'obtient en aiguilles soyeuses longues de plusieurs centimètres, en chauffant du carbonate de guanidine avec une solution d'acide cyanurique, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique et en laissant ensuite refroidir le liquide.

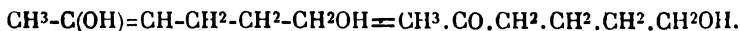
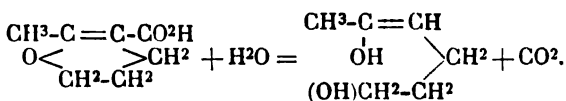
AD. F.

Action du bromure de triméthylène sur les éthers acéto-acétique, benzoylacétique et acétonedicarbonique; W. H. PERKIN Jeune (*D. ch. G.*, t. 10, p. 2557). — L'action du bromure de triméthylène sur le sodacéto-acétate d'éthyle fournit un éther de la formule $\text{C}^{\text{e}}\text{H}^{14}\text{O}^3$, l'acétotétraméthylénecarbonate d'éthyle (t. 42, p. 25; t. 43, p. 34; t. 46, p. 835).

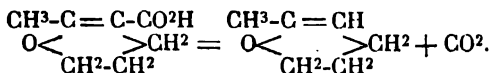
L'auteur a repris l'étude de ce corps, auquel il attribue actuellement la formule de constitution :



Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau l'acide $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^3$ provenant de la saponification de cet éther, il se décompose en acide carbonique et alcool acétobutylique ; il y a d'abord fixation d'une molécule d'eau et dégagement d'acide carbonique, puis formation d'alcool acétobutylique, comme l'indiquent les deux formules :



L'acide $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^3$ ne serait qu'un acide carboné de l'anhydride de l'alcool acétobutylique. Cet anhydride se produit en effet avec dégagement d'acide carbonique lorsqu'on distille l'acide $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^3$, suivant l'équation



On l'obtient également en chauffant l'alcool acétobutylique seul.

L'éther $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^3$ se dissout facilement dans l'acide bromhydrique concentré ; au bout de peu de temps, la dissolution laisse dégager de l'acide carbonique, et il se forme, en même temps que de l'alcool, une huile bromée identique avec l' ω -bromobutylméthylacétone de Lipp, $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Br}$; c'est ce qu'exprime l'équation :



Les dérivés aromatiques correspondants donnent lieu à des réactions analogues. L'acide benzoyltétraméthylénecarbonique $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^3$, qui a certainement la même constitution que l'acide $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^3$ (il suffit de remplacer CH^3 par C^6H^5 dans la formule) se dissout également dans l'acide bromhydrique concentré et fournit ensuite des lamelles fusibles à 61° , de la formule $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Br}$.

Cette ω -bromobutylphénylacétone se produit encore plus facilement lorsqu'on traite par l'acide bromhydrique le corps désigné antérieurement sous le nom de benzoyltétraméthylène.

Ces réactions distinguent nettement les acides acétotétraméthyl-

L'action de l'acide bromhydrique sur ce corps semble confirmer cette hypothèse.

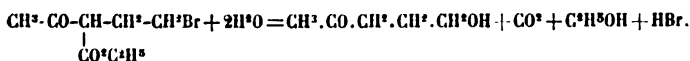
Éther ω-brométhylacéto-acétique

$$\text{CH}_3\text{-CO-CH(CH}_2\text{Br)-CH}_2\text{CH}_3 \quad .-\text{Ce}$$

corps se produit par simple addition d'acide bromhydrique à l'éther $C^8H^{12}O^3$. Cet éther, fortement refroidi, est traité par trois fois son poids d'acide bromhydrique concentré ($D = 1,85$). Au bout de 10 minutes, on verse le tout dans l'eau glacée. L'éther brométhylacéto-acétique se sépare à l'état d'huile. On l'enlève au moyen de l'éther, on lave la solution éthérée à l'eau, on la sèche sur le chlorure de calcium et on chasse l'éther. Il reste une huile lourde, légèrement jaune, contenant encore des traces d'acide bromhydrique, qu'elle perd dans le vide en présence de potasse. Cette huile, de la formule $C^8H^{13}BrO^3$, a une odeur qui rappelle le camphre ; elle n'est pas distillable, elle se colore en brun à l'air, en perdant de l'acide bromhydrique.

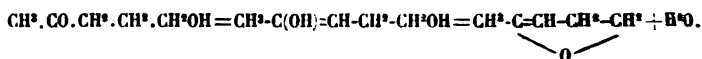
Par réduction au moyen du zinc et de l'acide acétique, on obtient une huile non bromée, bouillant à 195° et présentant toutes les propriétés de l'éther éthylacéto-acétique. Le chauffage avec la potasse alcoolique décompose l'éther brométhylacéto-acétique en produits difficiles à étudier.

Alcool acétopropylique $\text{CO}^3.\text{CO}.\text{CH}^3.\text{CH}^3.\text{CH}^3\text{OH}$. — Lorsqu'on fait bouillir, pendant deux heures, 20 grammes d'éther brométhyl-acéto-acétique avec 5 grammes d'acide chlorhydrique concentré et 20 grammes d'eau, on obtient un liquide verdâtre, limpide, qu'on sature par le carbonate de potassium. Il se sépare une huile qu'on dissout dans l'éther et qu'on purifie, après distillation de l'éther, en l'agitant avec 5 fois son poids d'eau. On filtre la dissolution, et on la lave trois fois à l'éther pur, qui enlève les impuretés. Puis on sépare l'alcool acétopropylique en ajoutant du carbonate de potassium au liquide aqueux, dissolvant l'huile dans l'éther, séchant le liquide éthéré sur le carbonate de potassium et chassant l'éther. En répétant ce traitement, on a de l'alcool acétopropylique suffisamment pur. Sa formation est exprimée par l'équation



Cet alcool est une huile incolore, très instable, très soluble dans l'eau, réduisant le nitrate d'argent ammoniacal, ne réduisant pas la liqueur de Fehling. Sa combinaison avec la phénylhydrazine est une huile jaunâtre.

Par chauffage, cet alcool perd de l'eau, en donnant une huile volatile qui est probablement son anhydride:



γ-Pentylèneglycol $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2(\text{OH})$. — Ce corps s'obtient en réduisant l'alcool acétopropylique en solution aqueuse par l'amalgame de sodium. La liqueur, séparée par filtration d'une petite quantité de résine formée et sursaturée par le carbonate de potassium, abandonne le glycol à l'éther. Ce glycol distille, sous la forme d'une huile incolore, à 210-220°, en se décomposant partiellement en eau et en anhydride. C'est une huile épaisse, très soluble dans l'eau. Chauffé au bain-marie avec de l'acide sulfurique à 50 ou 60 0/0, il fournit un anhydride doué d'une odeur éthérée, bouillant à 78-83° $\text{CH}^3.\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{O}$.

La *monobromhydrine* de ce glycol s'obtient en chauffant à 80° sa dissolution dans l'acide bromhydrique concentré ($D = 1,85$); c'est une huile incolore, qui bout à 144-145° sous la pression de 150 millimètres.

A. FB.

Action des monamines sur l'acide citrique; H.

HECHT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2614). — I. *Méthylamine*. — Lorsqu'on mélange une solution concentrée de citrate de méthyle dans l'alcool absolu avec une solution concentrée de méthylamine, et qu'on place ce mélange dans l'air sec, en présence de l'acide sulfurique, on obtient, au bout de quelques jours, de beaux prismes incolores de *citrotriméthylamide* $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4(\text{AzHCH}^3)^3$, qui, purifiée par cristallisation dans l'alcool, fond à 124°. Ce corps est très soluble dans l'eau froide et n'est pas altéré par le chauffage avec les alcalis ou l'acide chlorhydrique.

II. *β-Naphtylamine*. — Un mélange de 1 molécule d'acide citrique avec 3 molécules de *β-naphtylamine*, chauffé pendant quelques heures à 140-150°, se prend par le refroidissement en une masse brune qui, purifiée par cristallisation dans l'acide acétique, fournit de belles lamelles hexagonales, presque blanches, de *citrodinaphtylamido* $\text{Az}(\text{C}^{10}\text{H}^7).\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4\text{AzH}(\text{C}^{10}\text{H}^7)$. Ce corps, fusible à 233°, est insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, peu soluble dans l'alcool.

La *citrotrinaphtylamide* $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4(\text{AzHC}^{10}\text{H}^7)^3$, s'obtient en chauffant à 150-170° la diamide avec 1 molécule de *naphtylamine*. Après plusieurs cristallisations dans l'acide acétique, on obtient un corps

presque blanc, fusible à 215°, très stable, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

En faisant digérer pendant six heures à 170° la dinaphtylamide avec un excès d'ammoniaque concentrée, on obtient, par addition d'acide chlorhydrique à la liqueur filtrée, un précipité jaunâtre d'acide *citrodinaphtylamique* $C^6H^5O^+(OH)(AzHC^{10}H^7)^2$. Ce corps cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, groupées concentriquement, fusibles à 172°, très solubles dans les alcalis, insolubles dans l'eau.

Si l'on mélange l'acide citrique, en solution alcoolique chaude et concentrée, et la naphtylamine, molécule à molécule, on obtient, par le refroidissement, de petits cristaux fusibles à 89°, de *citrate de naphtylamine* $C^6H^5O^+(OH)^3C^{10}H^7Az$, corps très soluble dans l'alcool, l'éther, la nitrobenzine, l'eau, peu soluble dans la benzine. Par fusion, il donne la citrodinaphtylamide.

III. *α-Naphtylamine*. — En fondant l'acide citrique avec de l'*α*-naphtylamine, on obtient toujours la *citrodinaphtylamide*, que l'on emploie 1 molécule ou 3 molécules de naphtylamine pour 1 molécule d'acide. Après un chauffage de quelques heures à 140-150°, on obtient une masse brune qu'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique. L'eau précipite la combinaison sous la forme d'une poudre blanche, qui cristallise dans la benzine en belles lamelles hexagonales, fusibles à 194°, insolubles dans l'acide chlorhydrique, solubles dans les dissolvants usuels.

La *citrotrinaphtylamide*, obtenue comme son isomère décrit plus haut, cristallise en petits prismes microscopiques, fusibles à 129°. L'acide *citrodinaphtylamique* cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 149°.

A. FB.

Sur le sucre produit par l'intervention de la lichénine; P. KLASON (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2541). — L'ébullition de la lichénine avec les acides fournit du dextrose; c'est un fait déjà reconnu par plusieurs auteurs, et auquel la présente note apporte une simple confirmation. Il ne semble pas qu'il se produise en même temps un autre sucre.

A. FB.

Contribution à l'étude des acides gluconiques; F. VOLPERT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2621). — En traitant l'acide gluconique par l'acide azotique de densité 1,3, Hœnig a obtenu un acide qu'il appelle paragluconique. En comparant différents sels de ces deux acides, ainsi que les dérivés acétylés de leurs éthers éthyliques, l'auteur a reconnu leur identité; en conséquence il affirme la non-existence de l'acide paragluconique.

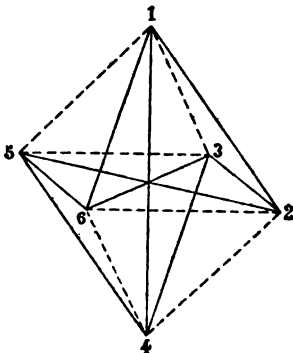
A. FB.

Sur l'acide glycuronique; H. THIERFELDER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3148). — Lorsqu'on oxyde l'acide glycuronique par le brome, on le convertit en acide saccharique : cette réaction établit une étroite relation entre l'acide glycuronique et le glucose.

AD. F.

La constitution de la benzine; J. THOMSEN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2944). — La constitution de la benzine a été représentée successivement par un certain nombre de formules graphiques, qu'on ne peut plus conserver aujourd'hui : aucune d'elles en effet ne peut rendre compte d'une manière satisfaisante et complète de tous les faits connus. On ne saurait admettre qu'une formule *dans l'espace*, et non une formule *plane*; en outre, toute formule de constitution doit satisfaire à cette condition, démontrée nécessaire par l'auteur d'après des considérations thermochimiques (*Bull.*, t. 33, p. 677), qu'elle ne contienne pas de liaison double, et qu'elle renferme au contraire neuf liaisons simples entre les atomes de carbone. La formule prismatique, il est vrai, satisfait à ces deux conditions; mais sans insister sur les considérations d'ordre physique ou mécanique qui la rendent peu probable, on doit aujourd'hui la rejeter, car elle ne rend pas compte de la transformation de la benzine en hexaméthylène (*Bull.*, t. 46, p. 710).

Toutes les conditions nécessaires sont satisfaites, au contraire, par l'hypothèse suivante. Les six atomes de carbone de la benzine occupent les six sommets d'un octaèdre régulier; chaque atome est uni suivant un axo à l'atome qui lui est opposé; chaque atome de carbone est en outre uni, suivant deux des arêtes de l'octaèdre, à deux des quatre atomes voisins, et cela d'une manière symétrique dans la molécule. On arrive de la sorte à la figure suivante, dans laquelle les lignes pleines indiquent les liaisons entre les atomes de carbone :

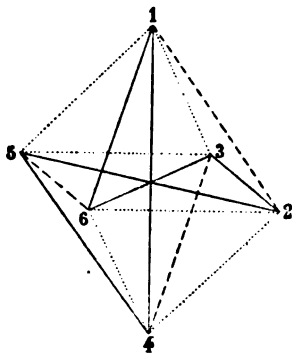


Cette formule satisfait à toutes les conditions nécessaires. En effet :

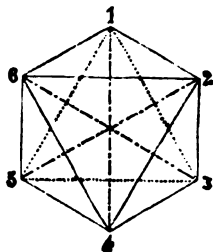
1° Les six atomes de carbone sont équivalents entre eux, aussi bien au point de vue chimique qu'au double point de vue physique et mécanique.

2° Elle rend compte de trois séries de dérivés bisubstitués, ortho, méta, para, car les atomes 2 et 6 sont équivalents entre eux par rapport à l'atome 1 ; et il en est de même des atomes 3 et 5.

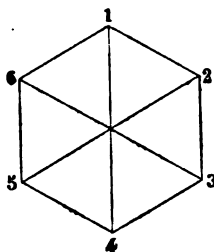
3° Elle explique le passage de la benzène à l'anneau hexaméthylénique : il suffit pour cela de supprimer symétriquement trois des liaisons suivant les arêtes, ce qui conduit à la figure suivante comme squelette de l'hexahydrobenzène (les liaisons sont encore représentées par les lignes pleines) :



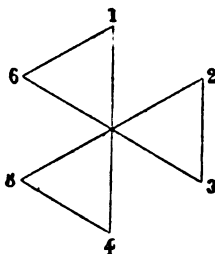
L'aptitude des figures précédentes à rendre compte de tous les faits connus devient plus facile à saisir, si au lieu de les représenter en perspective, on les projette sur un plan, par exemple sur la face 1, 3, 5 de l'octaèdre. L'octaèdre se projette alors suivant un hexagone régulier, et les axes suivant les diagonales de cet hexagone : on est ainsi amené au schéma suivant :



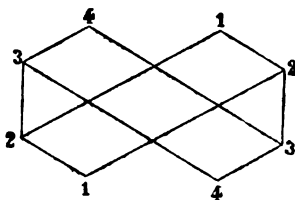
Et si l'on n'indique dans cette projection que les lignes représentant les liaisons entre les atomes de carbone, on arrive à la figure



Lorsqu'on supprime symétriquement trois des liaisons suivant les arêtes, afin de passer de la benzine à l'hexaméthylène, la figure devient en projection :



La conception de la molécule de la benzine comme un octaèdre conduit pour la naphthaline à une figure dont la projection simplifiée est la suivante :



AD. F.

Sur la constitution de la benzine; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 62).—Malgré les travaux de Baeyer (*Bull.*, t. 46, p. 710) et de Thomsen (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2944) sur la constitution de la benzine, l'auteur pense que la question est encore loin d'être résolue. Le premier de ces savants a apporté des arguments nouveaux en faveur de la formule hexagonale, sans

pour cela réduire à néant la formule prismatique; Thomsen, en représentant la benzine comme un octaèdre, n'a fait que déplacer la question sans la résoudre. Pour l'auteur, il n'est pas démontré qu'une seule formule de constitution doive représenter l'ensemble des propriétés d'un corps; il pense que la benzine en particulier peut être représentée par deux formules : l'une instable, l'hexagone; l'autre stable, le prisme, suivant que l'on cherche à se rendre compte de telle ou telle réaction.

AD. F.

Action du méthylate de sodium sur quelques bromobenzines; F. BLAU (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 621-687). — *Méthylate de sodium et monobromobenzine.* — On chauffe pendant vingt-quatre heures à 220-230° en tubes scellés un mélange d'alcool méthylique, de méthylate de sodium et de bromobenzine. On constate à l'ouverture des tubes un dégagement d'hydrogène. Le produit de la réaction est soumis à la distillation pour chasser l'alcool méthylique : ce liquide entraîne une huile précipitable par l'eau.

Le résidu, additionné de potasse pure et distillé dans un courant de vapeur d'eau, fournit une nouvelle quantité d'un liquide huileux, qui est réuni au précédent. Cette huile est ensuite séchée sur le chlorure de calcium et fractionnée. Elle fournit à 80-81° de la benzine, à 150-155° un mélange d'anisol et de bromobenzine non altérée, et à 210-300° une petite quantité d'un produit qui paraît être de l'oxyde de diphenyle.

Le résidu alcalin d'où l'on a isolé les produits précédents est filtré, acidulé faiblement par l'acide nitrique dilué et épuisé par l'éther : celui-ci abandonne par évaporation du phénol.

Méthylate de sodium et p.-dibromobenzine. — On chauffe en tubes scellés à 150° pendant cinq fois vingt-quatre heures un mélange de p.-dibromobenzine (1 mol.), d'alcool méthylique et de méthylate de sodium (2 mol.). Le produit de la réaction est traité comme dans l'opération précédente.

Le liquide huileux, entraîné par la vapeur d'eau du produit alcalin, est formé d'un mélange de monobromanisol et d'hydroquinone diméthylique.

Le résidu, acidulé et distillé dans un courant de vapeur d'eau, fournit du p.-bromophénol.

Méthylate de sodium et tribromobenzine symétrique. — On chauffe pendant deux à trois jours à 120-130° un mélange de méthylate de sodium, de tribromobenzine et d'alcool méthylique, et l'on suit la même méthode d'analyse immédiate que dans les opérations précédentes.

Le liquide huileux, entraîné par la vapeur d'eau du produit brut de la réaction, ne tarde pas à cristalliser dans le récipient; on le purifie par quelques cristallisations, et on parvient à le scinder en deux portions : l'une, fusible entre 32 et 42°, est formée de *dibromanisol*; l'autre, très peu abondante, n'a pu être identifiée; l'auteur l'envisage comme un mélange de phloroglucine triméthylque et de monobromorésorcine méthylque.

Le résidu alcalin d'où l'on a extrait les corps précédents est acidulé et épuisé par l'éther : celui-ci abandonne par évaporation des cristaux fusibles à 75-76°,5 très solubles dans l'éther et dans l'alcool, peu solubles dans l'eau et dans l'éther de pétrole, et ayant la composition d'un *dibromophénol* $C_6H^4Br^2O$. Fondu avec la potasse, ce corps se transforme en phloroglucine, d'où l'on peut conclure à la symétrie de la molécule.

AD. F.

Sur la chloruration du toluène; E. SEELIG (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 337, p. 129 à 181). — Long mémoire non susceptible d'extrait et ne renfermant pas de fait saillant nouveau.

ED. W.

Sur les six acides toluènedisulfoniques isomériques; P. KLASON (*D. ch. G.*, t. 30, p. 350). — La théorie laisse entrevoir l'existence de six acides toluènedisulfoniques; cinq ont été préparés jusqu'à présent, mais la constitution de deux seulement est connue. L'auteur a préparé le sixième acide et a établi la constitution de tous les isomères.

Dans la désignation des acides, la position des groupes sulfoniques est établie par rapport au groupe méthyle.

Premier acide toluènedisulfonique $CH^3_{(1)} \cdot SO^3H_{(2)} \cdot SO^3H_{(6)}$. — Cet acide a été préparé par Kornatzki en dissolvant le parabromotoluène dans l'acide sulfurique fumant et en faisant passer de l'anhydride sulfurique dans cette solution. On élimine ensuite le brome au moyen de l'amalgame de sodium.

Son *chlorure* $C^7H^6(SO^2Cl)^2$ fond à 86°,5.

Son *amide* $C^7H^6(SO^2AzH^2)^2$ fond au-dessus de 260°.

Sa constitution est établie par les faits suivants : Cet acide, prenant naissance au moyen du parabromotoluène, ne peut pas renfermer de groupe SO^3H en position para. Il ne peut renfermer, d'ailleurs, SO^3H en position méta, car il n'est identique à aucun des trois acides disulfonés qui renferment un groupe SO^3H dans cette position.

Second acide toluènedisulfonique $\text{CH}_3^{(1)}.\text{SO}^3\text{H}^{(2)}.\text{SO}^3\text{H}^{(3)}$. — Il se forme en même temps que l'acide 1.2.5 lorsqu'on chauffe à 180° , pendant trois à quatre heures, l'acide toluène-m.-sulfonique avec de l'acide sulfurique fumant. Limpricht et Richter l'ont préparé au moyen de l'acide p.-toluidine-m.-sulfonique. Son *chlorure* fond à $94-95^\circ$; son *amide*, à $210-216^\circ$.

La préparation de cet acide au moyen de la p.-toluidine prouve qu'il ne peut renfermer SO^3H en position para, et sa préparation au moyen de l'acide toluène-m.-sulfonique prouve qu'il renferme un groupe SO^3H en position méta. Enfin il résulte de sa non-identité avec les acides 1.3.5 et 1.3.6 qu'il a bien la constitution 1.2.3.

Troisième acide toluènedisulfonique $\text{CH}_3^{(1)}.\text{SO}^3\text{H}^{(2)}.\text{SO}^3\text{H}^{(5)}$. — Cet acide se forme comme produit principal lorsqu'on chauffe à 180° l'acide toluène-m.-sulfonique avec l'acide sulfurique fumant. Il renferme, par conséquent, un groupe SO^3H en position méta.

L'auteur l'a obtenu, en outre, par une méthode détournée, en préparant d'abord l'acide o.-toluidine-m.-sulfonique et en remplaçant le groupe amidogène de cet acide par SO^3H . On transforme pour cela l'acide en question en dérivé diazoïque, qu'on traite par une solution alcoolique de sulfure de potassium.

On dissout 2 molécules de potasse caustique dans l'alcool absolu; on sature la moitié de cette solution par l'hydrogène sulfuré, et on l'ajoute à l'autre moitié. On chauffe légèrement cette solution et on y ajoute peu à peu la combinaison diazoïque par petites portions et en agitant. L'introduction de chaque partie provoque un fort dégagement de gaz azote; on purifie le produit de la réaction en le transformant en sel de plomb et décomposant celui-ci par l'hydrogène sulfuré. On obtient ainsi de l'acide thio-crésolsulfonique qu'on transforme par oxydation, au moyen du permanganate de potassium, en acide toluènedisulfonique.

Cet acide possède la constitution 1.2.5, car le reste SO^3H a remplacé le groupe amidogène dans l'acide o.-toluidine-m.-mono-sulfonique. Il est identique à l'acide toluènedisulfonique, qui se forme comme produit principal lorsqu'on traite l'acide toluène-m.-sulfonique par l'acide sulfurique fumant.

Son *chlorure* cristallise en tables rhombiques fusibles à 96° , et son *amide* en petits prismes fusibles à 224° .

Quatrième acide toluènedisulfonique $\text{CH}_3^{(1)}.\text{SO}^3\text{H}^{(2)}.\text{SO}^3\text{H}^{(4)}$. — Cet acide, appelé généralement acide α -toluènedisulfonique, s'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le toluène, ou mieux

par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le sel de baryum de l'acide toluénemonosulfonique.

Son *chlorure* fond à 51-52°, son *amide* à 186°; le *sulfhydrate* $C^7H^6(SH)^2$ bout à 263° et fond à 36-37°.

Comme cet acide s'obtient seul lorsqu'on opère soit avec l'acide toluène-p.-sulfonique, soit avec l'acide toluène-o.-sulfonique, on peut en conclure que sa constitution est bien 1.2.4.

Cinquième acide toluènedisulfonique $CH^3_{(1)}.SO^3H_{(3)}.SO^3H_{(5)}.$ —

Cet acide fut préparé par Limpricht et Hasse. On transforme l'acide o.-toluidine-m.₂-sulfonique en acide o.-toluidinedisulfonique qui possède la constitution 1.2.3.5; cet acide est transformé lui-même, au moyen de sa combinaison diazoïque, en acide iodotoluène-disulfonique, dont on élimine l'iode.

Son *chlorure* fond à 132°; son *amide*, à 240°.

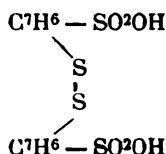
Sixième acide toluènedisulfonique $CH^3_{(1)}.SO^3H_{(3)}.SO^3H_{(4)}.$ —

L'auteur l'a préparé en transformant l'acide p.-toluidine-m.-sulfonique en acide toluènedisulfonique, au moyen de la combinaison diazoïque, du sulfure de potassium et oxydation subséquente.

Son *chlorure* fond à 111°; son *amide*, à 235-239°.

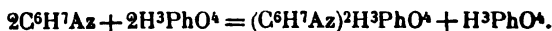
La constitution de cet acide découle de son mode de formation.

L'auteur a isolé une petite quantité d'un acide dithioné qui est en relation avec l'acide p.-thiocrésol-m.-sulfonique; c'est un acide dithiocrésolsulfonique, dont le *chlorure* fond à 192°, et dont la formule de constitution serait :



F. R.

Recherches sur les toluidines; L. LEWY (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1717). — Le *phosphate d'aniline primaire* $C^6H^7Az.H^3PhO^4$ n'existe pas. Le phosphate secondaire prend naissance quand on mélange molécules égales d'aniline et d'acide phosphorique



Ce dérivé, en solution saturée à froid, agité avec de l'aniline, laisse déposer des cristaux du sel tertiaire $(C^6H^7Az)^3H^3PhO^4$, qui se dédouble à l'air en aniline et en phosphate secondaire.

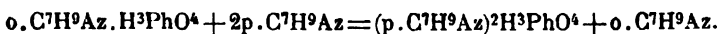
La *paratoluidine* ne forme également aucun sel primaire, mais donne un phosphate secondaire



Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude.

L'orthotoluidine n'a qu'un phosphate primaire $C^7H^9Az.H^3PhO^4$. Il est plus soluble dans l'eau que le précédent et se colore peu à peu à la lumière en violet.

Ces bases ne peuvent produire des phosphates mixtes. En effet, si l'on traite du phosphate d'orthotoluidine par l'aniline ou la paratoluidine, on obtient les sels secondaires de l'aniline ou de la paratoluidine, tandis que l'orthotoluidine est mise en liberté



De là un moyen de séparer, par l'acide phosphorique, l'orthotoluidine de la paratoluidine du commerce.

A. B.

Sur les dérivés citriques de la p.-toluidine; J.-M. GILL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2352). — *Citro-paratoluide* $C^6H^5O^4(AzHC^7H^7)^3$. — Un mélange de 1 molécule d'acide citrique et de 3 molécules de p.-toluidine, chauffé pendant dix heures à 140-145°, fournit une substance cristalline, qu'on purifie en la faisant bouillir avec de l'ammoniaque et cristalliser dans l'alcool; on obtient des aiguilles microscopiques, blanches, soyeuses, fusibles à 189°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Ce corps n'est pas altéré par le chauffage à 100°, en tubos scellés, avec de l'acide chlorhydrique ou de l'ammoniaque.

Citro-p.-ditoluide $C^6H^5O^4 \begin{smallmatrix} \diagup AzHC^7H^7 \\ \diagdown AzC^7H^7 \end{smallmatrix}$. — Ce corps, obtenu en chauffant pendant trois heures, à 160-170°, 1 molécule d'acide citrique avec 2 molécules de p.-toluidine, se dépose de sa solution alcoolique ou acétique en cristaux jaunes, fusibles à 205°, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther. A 140-145°, l'acide citrique se transforme en *citro-p.-toluide*; l'acide chlorhydrique à 100° le laisse inaltéré, mais l'ammoniaque le transforme en un sel dont la solution aqueuse précipite en blanc par l'acide chlorhydrique. Le corps ainsi obtenu, *acide citro-p.-ditoluidique* $C^6H^5O^4 \begin{smallmatrix} \diagup (AzHC^7H^7)^2 \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$, cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 161°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau. La solution alcoolique a une réaction acide faible; le sel de sodium est peu soluble.

Acide citro-p.-monotoluidique $C^6H^5O^4 \begin{smallmatrix} \diagup AzC^7H^7 \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$. — Lorsqu'on ajoute 1 molécule de p.-toluidine à 1 molécule d'acide citrique, en solution alcoolique concentrée et chaude, on obtient par refroidissement de petits prismes transparents, qui, chauffés pendant deux

heures à 160-170°, fournissent l'acide citro-p.-toluidique, fusible à 172°, 5, très soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude. A. FB.

Sur les nitrochlorotoluènes et les chlorotoluidines ; H. GOLDSCHMIDT et M. HÖNIG (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2438).—*Nitration du p.-chlorotoluène*.—En partant d'un p.-chlorotoluène préparé en chlorant le toluène, Wroblewsky a obtenu deux dérivés mononitrés liquides, l'un α -nitro-p.-chlorotoluène bouillant à 243°, l'autre β -nitré, bouillant à 253°. Le dérivé α donne par réduction une α -chlorotoluidine liquide bouillant à 238° ; le dérivé β fournit une chlorotoluidine solide, fusible à 83°, bouillant à 241°.

En partant d'un p.-chlorotoluène cristallisé, Engelbrecht est arrivé à des résultats tout différents : il a obtenu deux nitro-p.-chlorotoluènes solides, α et β , respectivement fusibles à 8-9° et à 34-35°, et fournissant des chlorotoluidines respectivement fusibles à 28-29° et à 18-19°.

Le p.-chlorotoluène pur ne peut donner que deux dérivés mononitrés ayant les formules :



Le premier a été obtenu par Beilstein et Kuhlberg en partant de l'orthonitroparatoluidine : il fond à 38° ; le second a été obtenu par Gattermann et Kaiser en partant de la méthanitroparatoluidine ; il fond à 7°, bout à 250-251°, et la p.-chloro-m-toluidine correspondante fond à 29-30° et bout à 230°. Les auteurs ont obtenu ces deux dérivés mononitrés en partant du p.-chlorotoluène.

En nitrant le p.-chlorotoluène pur, bouillant à 155°, 5, par l'acide azotique de densité 1,47 (30 gr. de chlorotoluène pour 90 gr. d'acide), les auteurs ont obtenu, en même temps que des mononitrochlorotoluènes, des quantités notables d'un dinitrochlorotoluène solide, non distillable autrement que dans un courant de vapeur d'eau, qui cristallise dans l'alcool et l'éther en aiguilles jaunes, fusibles à 76°. Pour éviter la formation de ce dérivé dinitré, il faut opérer de la manière suivante :

On verse goutte à goutte 100 grammes de p.-chlorotoluène dans un mélange bien refroidi de 120 grammes d'acide azotique concentré et de 170 grammes d'acide sulfurique. Au bout de quelques heures on verse le tout dans l'eau ; il se sépare une huile qu'on dissout dans l'éther ; on lave la solution étherée à l'eau et à la soude étendue, on la sèche sur le chlorure de calcium, on chasse l'éther et on distille l'huile qui reste. La portion qui passe à 240-245° se solidifie par le refroidissement ; ce qui passe au-dessus

reste liquide et sera étudié plus loin. La masse cristalline obtenue, séparée par compression des eaux-mères, et distillée, bout à 239°, 5-240 sous la pression de 718 millimètres; elle se prend en une masse de longues aiguilles incolores, solubles dans l'éther et l'alcool, fusibles à 38°, répondant à la formule $C^7H^6ClAzO^2$; c'est l'o-nitro-p-chlorotoluène de Beilstein et Kuhlberg; mais le corps auquel Engelbrecht attribue le point de fusion 34-35° lui est identique.

P.-chloro-o-toluidine, $C^6H^3.CH^3_{(1)}.AzH^2_{(2)}.Cl_{(4)}$. — Le corps précédent, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit une huile qui distille dans un courant de vapeur d'eau; il se forme en même temps une dichlorotoluidine solide, si la réaction s'opère trop rapidement et à une température trop élevée. On dissout l'huile dans l'éther, on la sèche sur la potasse, on chasse l'éther et on distille le résidu. On obtient un liquide incolore bouillant à 237°, sous la pression de 722 millimètres, et se prenant, dans un mélange réfrigérant, en une masse cristalline blanche, fusible à 21-22°.

Le *chlorhydrate* $C^7H^8ClAz.HCl$, cristallise en belles aiguilles, rougissant à l'air; le *chloroplatinate* contient $2H^2O$; le *dérivé acétylé* $C^7H^6Cl.AzH.C^2H^3O$ cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles incolores, fusibles à 130-131°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

La portion liquide dont il a été question plus haut, soumise au fractionnement, fournit une huile jaunâtre, bouillant à 250-253°, qui seule est identique avec le m-nitro-p-chlorotoluène de Gattermann et Kaiser, comme le prouve sa réduction.

P-chloro-m-toluidine, $C^6H^3.CH^3_{(1)}.AzH^2_{(2)}.Cl_{(4)}$. — Le produit principal de la réduction du corps dont il vient d'être question, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, est une huile qui distille à 228-230°, et qui se prend bientôt en une masse cristalline fusible à 28°. Le *chlorhydrate* cristallise en lamelles incolores, plus solubles dans l'eau que le chlorhydrate de p-chloro-o-toluidine. Le *dérivé acétylé* fond à 96-97°.

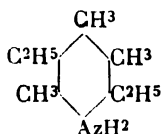
Nitration de l'o-chlorotoluène. — En opérant comme pour le p-chlorotoluène, on obtient une huile jaunâtre bouillant à 248-250°, dont la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique fournit une monochlorotoluidine solide, fusible à 83°, bouillant à 236-237°, sous la pression de 725 millimètres. C'est la β -chlorotoluidine de Wroblewsky, dont le nitrate fond à 163-164°; ce corps est donc un dérivé de l'o-chlorotoluène, et non du p-chlorotoluène, comme l'a indiqué cet auteur.

A. FB.

Sur la triméthyl-diéthylamidobenzine; R.-F. RUT-TAN (*D. ch. G.*, t. **19**, p. 2382). — En faisant agir l'alcool éthylique sur la pseudo-cumidine, l'auteur a obtenu la *triméthyl-diéthyl-aniline* primaire $C^6(CH^3)^3(C^2H^5)^2AzH^2$. Il a commencé par préparer la diéthylcumidine. Pour obtenir ce corps, on chauffe en tubes scellés à 120-130°, pendant quatre heures, le chlorhydrate de cumidine sec avec de l'alcool éthylique en quantité un peu supérieure à la quantité théoriquement nécessaire. Le produit de la réaction, traité par la soude, fournit une huile qu'on distille. La portion qui passe à 220-230°, mélange de bases secondaire et tertiaire, est chauffé en tubes scellés, à 260-280°, pendant huit à dix heures, avec son poids d'iodure d'éthyle. On obtient une masse gluante, rouge foncé, mélange de sels de la nouvelle base et d'autres amines avec des carbures liquides et des résines. On chasse les carbures par un courant de vapeur d'eau, et le résidu, filtré et traité par la soude, fournit une huile qu'on fractionne. La portion bouillant à 286-290° donne un chlorhydrate cristallisé en aiguilles peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool, répondant à la formule $[C^6.CH^3)^3(C^2H^5)^2AzH^2].HCl$.

La base libre est une huile incolore, de densité 0,971, bouillant à 286-290°; elle devient foncée et épaisse à l'air. Elle fournit, avec les chlorures de platine et de palladium, des sels doubles bien cristallisés. L'acétate et le sulfate sont très solubles et cristallisent en aiguilles; l'oxalate est peu soluble et cristallise en prismes quadratiques. Le dérivé acétylé cristallise en groupes d'aiguilles étoilées, fusibles à 182°.

L'auteur attribue à cette base la formule de constitution



A. FB.

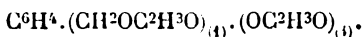
Sur l'alcool paroxybenzylique; J. BIEDERMANN (*D. ch. G.*, t. **19**, p. 2373). — Pour préparer l'alcool paroxybenzylique, on dissout 1 p. d'aldéhyde paroxybenzoïque dans un mélange de 10 p. d'eau et de 5 p. d'alcool. On acidifie par l'acide sulfurique et on ajoute peu à peu 40 p. d'amalgame de sodium à 30/0. La liqueur doit rester acide et froide pendant tout le temps de la réaction. Vers la fin de l'opération, il se dépose une masse cristalline grise, qui, après plusieurs cristallisations, fond à 222°; c'est la *diparoxyhydrobenzoïne*; il se forme aussi un corps huileux,

la *diparoxy-iso-hydrobenzoïne*. Le produit de la réaction, fortement acidifié, est abandonné à lui-même pendant douze heures, puis filtré et épuisé par l'éther. La liqueur éthérée est débarrassée de l'aldéhyde paroxybenzoïque par lavage au bisulfite de sodium, puis évaporée; l'alcool paroxybenzylique se dépose en aiguilles groupées concentriquement, qu'on purifie en les lavant avec une petite quantité d'eau, les dissolvant dans le chloroforme et les précipitant par la ligroïne; on obtient ainsi des aiguilles blanches, fusibles à 110°, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu solubles dans la benzine et le chloroforme, presque insolubles dans la ligroïne, solubles dans l'acide sulfurique concentré en donnant une magnifique coloration rouge violacé.

Ce corps répond à la formule $C^6H^4.(CH^2OH)_{(1)}. (OH)_{(4)}$. On l'obtient aussi, mais moins facilement, en même temps que l'acide paroxybenzoïque, en abandonnant à elle-même pendant plusieurs semaines une dissolution d'aldéhyde paroxybenzoïque dans la potasse alcoolique.

Éther acétoparoxybenzylique $C^6H^4.(CH^2.OC^2H^3O)_{(1)}. (OH)_{(4)}$. — Ce corps s'obtient en dissolvant à chaud l'alcool paroxybenzylique dans un mélange d'acide acétique cristallisable et d'acide sulfurique. Après avoir chauffé pendant quelque temps, on abandonne le mélange à lui-même, on le verse dans l'eau, on alcalinise par le carbonate de sodium et on épuise par l'éther. Par évaporation de l'éther, on obtient une huile, qui se prend bientôt en une masse cristalline jaune et qui, purifiée par cristallisation dans l'eau, fournit des aiguilles jaunâtres, fusibles à 84°, très solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau, la benzine, le chloroforme et la ligroïne.

Éther acétoparacétoxybenzylique



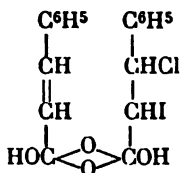
Lorsqu'on chauffe l'alcool paroxybenzylique en tubes scellés, pendant cinq à six heures à 160°, avec un excès d'anhydride acétique, et qu'on verse le produit de la réaction dans l'eau, on obtient une huile jaune clair, qui, après plusieurs lavages à l'eau, se prend en une masse cristalline. En la dissolvant dans le chloroforme chaud, et ajoutant de la ligroïne à la solution, on obtient de petites aiguilles jaunâtres, fusibles à 75°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans la benzine, le chloroforme et la ligroïne, presque insolubles dans l'eau.

Alcool anisique $C^6H^4(CH^2OH)_{(1)}. (OCH^3)_{(4)}$. — Pour obtenir ce

composé, on fait digérer pendant quelques heures, à 100°, en tubes scellés, l'alcool paroxybenzylque avec de la potasse et de l'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique. Le produit de la réaction est additionné d'eau, débarrassé de l'iodure de méthyle en excès et de l'alcool méthylique par chauffage au bain-marie, et le résidu est épuisé par l'éther. On obtient ainsi une huile, qui devient solide dans l'air sec, et qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude; les aiguilles blanches obtenues fondent à 45°.

A. FB.

Sur l'acide phényliodhydracrylique; E. ERLÉNMEYER et J. ROSENHEK (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2464). — Réservant pour un mémoire plus étendu le détail de leurs recherches, les auteurs annoncent qu'une solution de chlorure d'iode transforme l'acide cinnamique en acide phényliodhydracrylique. Il se forme, comme produit intermédiaire, de l'acide phényl-β-chloro-α-iodopropionique, qui cristallise bien dans la benzine, et fond, en se décomposant, à 137-139°. Cet acide échange ensuite son chlore contre un oxhydre. L'acide chlorhydrique, en agissant sur l'acide phényliodhydracrylique, remplace l'oxhydre par du chlore, en donnant un corps qui semble avoir la formule de constitution suivante :



A. FB.

Sur la synthèse de la β-orceine; St. de KOSTANECKI (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2318). — L'auteur a montré antérieurement (t. 46, p. 413) que la résorcine, traitée par le bicarbonate de potassium, se transforme en acide carboné correspondant. Il a cherché à étendre cette réaction à la diméthylrésorcine ou p.-xylorcine $\text{C}^6\text{H}^2.\text{CH}_3^{(1)}.\text{OH}^{(3)}.\text{CH}_3^{(4)}.\text{OH}^{(5)}$, qu'il a préparée en partant du m.-dinitro-p.-xylène; il a reconnu en outre que cette p.-xylorcine est identique avec la β-orceine (bétorcinol) de Stenhouse et Groves.

Par la nitration du paraxylène, on obtient les trois dinitroparaxylènes théoriquement possibles; le plus soluble est le dérivé orthodinitré, dont on se débarrasse en faisant cristalliser le produit brut dans l'alcool. En réduisant par le sulfure d'ammonium la solution

alcoolique des deux autres isomères, on obtient un mélange de deux nitroxylidines inégalement solubles dans l'alcool.

P.-nitro-p.-xylidine $C^6H^3 \cdot CH^3_{(4)} \cdot CH^3_{(4)} \cdot AzO^3_{(3)} \cdot AzH^3_{(5)}$. — Ce composé peu soluble, déjà obtenu par Nölting, Witt et Forel, en partant de la p.-xylidine, cristallise dans l'alcool en lames fusibles à 142°. Sa combinaison acétylée fond à 166°.

L'étain et l'acide chlorhydrique transforment ce corps en para-diamine, fusible à 146°, 5-147°; l'acide azoteux le transforme en un nitroxylénol, fusible à 121-122°, déjà décrit par Goldschmidt et Schmidt.

Il est préférable, pour séparer les deux nitroxylidines, de profiter de cette circonstance que le sulfure d'ammonium en solution alcoolique réduit plus facilement le p.-dinitro-p.-xylène que le composé métadinitré. On fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la solution alcoolique chaude, saturée au préalable de gaz ammoniac, on évapore à sec et on épuise par l'acide chlorhydrique étendu qui enlève la p.-nitro-p.-xylidine.

M.-nitro-p.-xylidine $C^6H^3 \cdot CH^3_{(4)} \cdot CH^3_{(4)} \cdot AzO^3_{(3)} \cdot AzH^3_{(5)}$. — Le résidu, resté insoluble dans l'acide chlorhydrique dans le traitement qui précède, épuisé par l'alcool bouillant, fournit des aiguilles de m.-dinitro-p.-xylène, qu'on redissout dans l'alcool ammoniacal, et qu'on traite à l'ébullition par l'hydrogène sulfuré. On obtient ainsi la m.-nitro-p.-xylidine, fusible à 96°; son dérivé acétylé fond à 180°.

M.-nitro-p.-xylénol $C^6H^3 \cdot CH^3_{(4)} \cdot CH^3_{(4)} \cdot AzO^3_{(3)} \cdot OH_{(5)}$. — On traite à froid par le nitrite de sodium l'amine précédente, dissoute dans l'acide sulfurique étendu (1 gr. d'amine pour 10 gr. d'acide sulfurique concentré et 100 gr. d'eau); on fait bouillir et, par le refroidissement, la majeure partie du m.-nitro-p.-xylénol cristallise; on en obtient une nouvelle quantité par épuisement à l'éther. Il cristallise dans l'éther de pétrole en lamelles jaunâtres, fusibles à 91°.

Des trois mononitro-p.-xylénols décrits par Oliveri, celui qui fond à 86° semblerait devoir être identique avec le corps qui vient d'être décrit. En traitant par l'acide azotique, comme l'indique Oliveri, l'acide p.-xylénolsulfonique dérivé du p.-xylénol, l'auteur n'a guère obtenu que du *dinitroparaxylénol* $C^6H(CH^3)_2(AzO^3)_2OH$, qui cristallise dans l'eau en belles aiguilles jaunes, fusibles à 121°.

P.-xylorcine $C^6H^3 \cdot CH^3_{(4)} \cdot OH_{(3)} \cdot OH_{(5)}$. — On réduit le m.-nitro-p.-xylénol par l'étain et l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, on dissout le résidu dans l'acide sulfurique étendu (à 10 0/0), et on traite par le nitrite de sodium, en refroidissant la masse dans un mélange réfrigérant. On fait ensuite bouillir, et on épuise la

liqueur filtrée par l'éther. La solution étherée, lavée au carbonate de sodium étendu, fournit par évaporation une masse d'aiguilles rayonnées, qu'on purifie par distillation ou par cristallisation dans la benzène.

La p.-xylorcine fond à 163°, et bout à 277-280°; elle présente toutes les propriétés indiquées par Stenhouse et Groves pour la β -orcine. Chauffée avec de la soude et du chloroforme, elle donne lieu à une belle fluorescence verte, contrairement à l'assertion de ces auteurs. La préparation des deux corps suivants montre néanmoins l'identité des deux corps.

Tétrabromo-p.-xylorcine $C^8H^6Br^4O^2$. — La p.-xylorcine, traitée par le brome en solution sulfocarbonique, fournit un dérivé tétrabromé, qui cristallise dans l'éther de pétrole en grandes lames, fusibles à 101°.

Nitroso-p.-xylorcine $C^8H^9AzO^3$. — Ce corps, qu'on obtient en traitant la p.-xylorcine en solution aqueuse par le sulfate de nitrosyle, est identique avec le nitrosobétorcinol de Stenhouse et Groves.

Acide m.-xylorcinécarbonique. — L'auteur n'a pu transformer la p.-xylorcine en acide carboné correspondant. Quand on la chauffe avec du bicarbonate de potassium, on n'obtient que des traces d'un acide se colorant en rouge violacé par le chlorure ferrique. En chauffant la m.-xylorcine $C^6H^3.OH_{(1)}.OH_{(3)}.CH^3_{(4)}.CH^3_{(6)}$, en tubes scellés, à 130°, avec quatre fois son poids de bicarbonate de sodium et cinq fois son poids d'eau, on obtient un acide peu soluble dans l'eau, cristallisant dans l'alcool étendu en beaux prismes, qui fondent à 196° en perdant de l'acide carbonique, et se colorent en bleu foncé par le chlorure ferrique.

La m.-xylorcine bout à 276-279°, et cristallise bien dans le chloroforme. (Suivent des données cristallographiques.) A. FB.

Sur deux nouveaux acides diacétoniques; W. KUES et C. PAAL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3144). — Dans un mémoire antérieur (t. 46, p. 402) relatif à la préparation de l'acide β -benzoylisosuccinique par l'action de la bromacétophénone sur le sodomalonate d'éthyle, les auteurs ont signalé la formation d'un produit secondaire cristallisé. Ils ont reconnu que ce produit a la constitution $(C^6H^5.CO.CH^3)_2C(CO^2C^2H^5)^2$; et en appelant, avec Staedel, *phénacyle* le groupe $C^6H^5.CO.CH^3$, ils lui donnent le nom d'*éther diphénacylmalonique*.

Éther diphénacylmalonique. — Pour purifier ce composé, on le lave à l'alcool et on le dissout ensuite dans la benzine chaude; la

solution, additionnée d'éther de pétrole, laisse déposer une matière colorante violette, qu'on sépare au moyen du filtre; le liquide filtré laisse déposer de grands cristaux d'éther diphénacylmalonique; les eaux-mères fournissent par concentration de petites aiguilles blanches, contenant du brome, et dont l'étude n'a pas encore été faite.

L'éther diphénacylmalonique se présente en prismes, fusibles à 118-119°, assez solubles dans l'eau, la benzine, l'acide acétique, le sulfure de carbone, peu solubles dans l'alcool et dans la ligroïne. La phénylhydrazine et l'hydroxylamine sont sans action sur lui.

Acide diphénacylmalonique ($C^6H^5.CO.CH^2)_2C(CO^2H)_2$. — On saponifie l'éther précédent par la potasse alcoolique; le sel de potassium, ainsi obtenu, est lavé à l'alcool éthéré pour éliminer une matière colorante jaune, puis dissous dans l'eau et décomposé par un acide; on n'a plus qu'à épuiser par l'éther pour obtenir l'acide en grands prismes incolores, fusibles à 134° avec perte d'acide carbonique, très solubles dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique, peu solubles dans l'eau, insolubles dans la benzine et dans l'éther de pétrole.

Cet acide fournit avec la phénylhydrazine une combinaison dont l'étude n'a pas été faite.

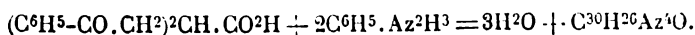
Le sel de potassium cristallise en aiguilles blanches ou en lamelles très solubles dans l'eau.

Le sel d'argent est un précipité blanc, presque insoluble dans l'eau chaude, et noircissant par l'ébullition avec ce liquide.

Acide diphénacylacétique ($C^6H^5.CO.CH^2)_2CH.CO^2H$. — On chauffe l'acide précérent, à feu nu, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique; on laisse refroidir; on dissout le produit dans la benzine chaude, et on précipite par l'éther de pétrole; on obtient ainsi de petites aiguilles soyeuses, fusibles à 132-133°, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique.

Les sels de sodium et de potassium se présentent en aiguilles blanches, très solubles dans l'eau.

Chauffé en solution acétique avec de la phénylhydrazine, l'acide diphénacylacétique fournit un dérivé qui cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles blanches, fusibles à 164-166°. Ce composé répond à la formule $C^{30}H^{26}Az^4O$; il résulte donc de l'union de 1 molécule d'acide diphénacylacétique et de 2 molécules de phénylhydrazine, avec élimination de 3 molécules d'eau, suivant l'équation :

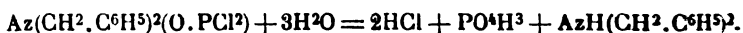
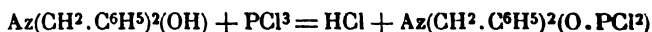


AD. F.

Sur l'acide pipitrahofique; R. ANSCHÜTZ et J. W. LEATHER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 227, p. 90 à 128). — Ce mémoire est le développement des notices déjà publiées. (*Bull.*, t. 46, p. 28 et 29.) ED. W.

Recherches sur les dérivés benzyliques de l'hydroxylamine; F. WALDER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3287). — Dans un précédent mémoire (*Bull.*, t. 46, p. 725), l'auteur a montré que l'action du trichlorure de phosphore sur la dibenzylhydroxylamine fournit une base ayant pour formule $C^{14}H^{15}Az$. Cette base, qu'il avait envisagée comme étant la benzylbenzénylamine, est en réalité la dibenzylamine $AzH(CH^2.C^6H^5)$, comme le démontrent l'étude du *chloroplatinate* $C^{14}H^{15}Az.HCl^3PtCl^4$, du *nitrate* $C^{14}H^{15}Az.AzO^3H$, du *dérivé nitrosé* $(C^6H^5.CH^2)^2Az.AzO$, fusible à 61° , la transformation en tribenzylamine par l'action du chlorure de benzyne à la température du bain-marie, enfin la conversion en picramide, fusible à 171° , par l'action du chlorure de picryle.

La réaction du trichlorure de phosphore sur la dibenzylhydroxylamine doit donc être représentée par les deux équations suivantes :



Dans le mémoire précédemment cité, l'auteur avait annoncé que l'iodure de méthyle et le sodium convertissent la dibenzylhydroxylamine en iodure de tétrabenzylhydroxylammonium; il n'avait fait dans le produit de cette réaction qu'un dosage d'iode. Une analyse complète lui a montré depuis que le corps en question ne répond pas à la formule indiquée, mais bien à la formule $Az^2(C^7H^7)^4O.HI$. La base elle-même, isolée par l'oxyde d'argent ou par les alcalis, est extrêmement soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'éther; elle cristallise dans l'air sec, mais tombe en déliquescence à l'air humide; elle distille avec décomposition partielle à température élevée.

Le *chloroplatinate* $OAz^2(C^7H^7)^4.2HCl.PtCl^4$ cristallise dans l'alcool dilué en fines aiguilles jaunes, fusibles à 153° , insolubles dans l'eau froide et dans l'éther.

Le *sulfate* $OAz^2(C^7H^7)^4.SO^4H^2$ se présente en aiguilles incolores, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, et fusibles à 152° .

Le *nitrate* $OAz^2(C^7H^7)^4.2AzO^3H$ forme des aiguilles fusibles à 159° .

Le *chlorhydrate* $OAz^2(C^7H^7)^4.2HCl$ cristallise en aiguilles nacrées, insolubles dans l'éther.

Le *di-iodhydrate* $\text{OAz}^2(\text{C}^7\text{H}^7)^4 \cdot 2\text{HI}$ prend naissance par l'action d'un excès de gaz iodhydrique sur le mono-iodhydrate en suspension dans l'éther; il fond à 27° .

L'auteur attribue provisoirement à la base dont il s'agit la formule de structure $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{C}^7\text{H}^7)^2 \\ \text{Az}(\text{C}^7\text{H}^7)^2 \end{smallmatrix}$, qui en fait un éther proprement dit de la dibenzylhydroxylamine.

Dans la préparation du mono-iodhydrate de cette base, on observe la formation d'une matière résineuse noire, qui, après lavage à l'eau chaude, cristallise dans l'alcool dilué; les cristaux ainsi obtenus auraient pour formule $\text{OAz}^2(\text{C}^7\text{H}^7)^4 \cdot \text{CH}_3\text{I} \cdot \text{I}^2$.

Le *nitrite de dibenzylhydroxylamine* s'obtient par double décomposition, à basse température, entre le chlorhydrate de cette base et le nitrite de potassium; il cristallise dans l'alcool dilué en aiguilles blanches, fusibles à $82-84^\circ$, et répondant à la formule $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^7)^2\text{O} \cdot \text{AzO}$. Si l'on n'a pas soin de refroidir pendant cette préparation, c'est la nitrosodibenzylamine $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^7)^2\text{AzO}$ qui prend naissance.

Quand on prépare la dibenzylhydroxylamine par l'action du chlorure de benzyle sur un mélange de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de sodium, comme on l'a indiqué (*Bull.*, t. 46, p. 725), les eaux-mères, d'où s'est déposée cette base, fournissent par évaporation un liquide oléagineux, qui laisse déposer au bout de quelques mois des cristaux de *tribenzylamine*, fusibles à 91° . Après séparation de cette base, on peut encore constater, dans l'huile d'où elle s'est déposée, la présence d'une certaine quantité de dibenzylamine et de benzylamine.

AD. F.

Sur la réduction des aldoximes et des acétoximes;
H. GOLDSCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3232). — Les aldoximes et les acétoximes peuvent aisément être converties en amines par les réducteurs. Cette réaction paraît générale.

Benzaldoxime. — Une solution alcoolique de benzaldoxime $\text{C}^6\text{H}^5\text{CHAzOH}$, additionnée d'acide acétique jusqu'à réaction acide, et traitée par l'amalgame de sodium à 2,5 0/0, se transforme en *benzylamine* $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}_2\text{AzH}_2$. Cette base a été caractérisée par son chlorhydrate, son chloroplatinate, etc. Les rendements sont satisfaisants.

Benzophénoxime. — La benzophénoxime $(\text{C}^6\text{H}^5)_2\text{CAzOH}$, se convertit, par l'action de l'amalgame de sodium en solution alcool-acétique, en *benzhydrylamine* $(\text{C}^6\text{H}^5)_2\text{CH} \cdot \text{AzH}_2$. Il suffit de verser

dans un excès d'eau la solution filtrée pour voir se déposer l'acétate de cette base.

Le *chlorhydrate* $(C^6H^5)_2CH.AzH^2.HCl$ cristallise en fines aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide.

Le *chloroplatinate* $(C^{13}H^{14}AzCl)_3PtCl^4$ se présente en aiguilles lancéolées d'un jaune d'or.

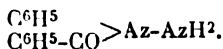
La base elle-même est un liquide huileux, soluble dans l'éther.

L'isobutylaldoxime se convertit de même en isobutylamine.

AD. F.

Sur les monobenzoyl- et les dibenzoyl-phénylhydrazines isomériques ; A. MICHAELIS et Fr. SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 20, p. 43). — L'un des auteurs a indiqué, dans un mémoire antérieur (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2448), le mode de préparation de la sodium-phénylhydrazine et les principales propriétés de ce composé. On peut préparer par la même méthode la *potassium-phénylhydrazine*.

Monobenzoyl-phénylhydrazine dissymétrique

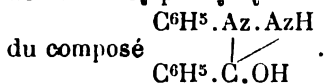


— Ce composé prend naissance, lorsqu'on fait réagir, à la température de 0°, une solution benzénique de chlorure de benzoyle sur la sodium-phénylhydrazine ; il se dépose un mélange de chlorure de sodium, de dibenzoylphénylhydrazine et de monobenzoylphénylhydrazine symétrique, tandis que le nouveau composé reste en solution. La réaction terminée, on chasse la benzine par distillation au bain-marie, et on reprend la masse par l'éther. Ce liquide est ensuite évaporé, et l'extrait éthéré ainsi obtenu est traité par l'acide chlorhydrique dilué : le *chlorhydrate de monobenzoyl-phénylhydrazine dissymétrique* $(C^6H^5)(C^6H^5.CO)Az-AzH^2.HCl$ se dépose immédiatement en aiguilles incolores, fusibles à 202°.

La base elle-même, obtenue en décomposant à chaud une solution du chlorhydrate par le carbonate de sodium, cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles incolores, fusibles à 70°, très solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, peu solubles dans l'eau froide. Elle réduit à chaud la liqueur de Fehling, mais elle est sans action sur le nitrate d'argent ammoniacal ; l'oxyde jaune de mercure ne l'altère pas, même à chaud. L'acide chlorhydrique concentré la dédouble à 150° en acide benzoïque et en phénylhydrazine.

En traitant une solution aqueuse du chlorhydrate par la soude caustique, on obtient un précipité blanc, épais, ayant pour compo-

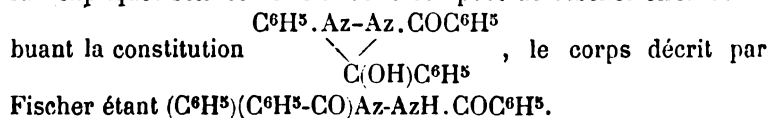
sition $(C^6H^5CO)(C^6H^5)Az^2HNa$: ce corps se détruit par un excès d'eau, ainsi que par l'acide carbonique. Peut-être faut-il admettre que sa formation est accompagnée d'une transposition moléculaire de la benzoylphénylhydrazine, et l'envisager comme le sel sodique



Dibenzoylphénylhydrazine $(C^6H^5)Az^2H(COC^6H^5)^2$. — Ce corps prend naissance en même temps que la monobenzoylphénylhydrazine, et reste pour résidu, quand on fait le chlorhydrate de cette dernière base, sous la forme d'une masse résineuse que l'on peut faire cristalliser dans l'alcool. A l'état de pureté, elle se présente en aiguilles incolores, fusibles à 178° . Elle diffère de la dibenzoylphénylhydrazine de Fischer, en ce qu'elle ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal.

Le mélange, insoluble dans la benzine et dans l'éther, de dibenzoylphénylhydrazine et de monobenzoylphénylhydrazine symétrique, dont on a fait mention dans la préparation de la monobenzoylphénylhydrazine symétrique, cristallise dans l'alcool sans se dédoubler : il fond à 152° , et peut être obtenu artificiellement par le mélange de ses deux composants.

La dibenzoylphénylhydrazine non réductrice peut encore être préparée par l'action du chlorure de benzoyle sur une solution étherée de monobenzoylphénylhydrazine dissymétrique. On pourrait expliquer son isomérisie avec le composé de Fischer en lui attribuant la constitution



Le chlorure d'acétyle réagit sur la sodium-phénylhydrazine, et mieux encore sur la potassium-phénylhydrazine pour former un composé basique, qui n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté parfaite, mais qui paraît être une *diacétylphénylhydrazine* ; ce corps fond à 106° , réduit la liqueur de Fehling, et n'est pas altéré par l'oxyde jaune de mercure.

L'action de l'anhydride acétique sur la sodium-phénylhydrazine à 0° , fournit la *monoacétyl-phénylhydrazine* symétrique, fusible à 128° .

AD. F.

Sur la constitution de l'acénaphène et de l'acide naphthalique ; Eug. BAMBERGER et M. PHILIP (*D. ch. G.*, t. 20, p. 237). — L'acide naphthalique a été préparé

pour la première fois par Behr et van Dorp par oxydation de l'acénaphène $C^{12}H^{10}$ renfermé dans le goudron de houille. L'acénaphène, dont la synthèse a été effectuée par Berthelot au moyen de l'éthyl-naphtaline, possède la formule $C^{10}H^8 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$, mais la position des groupes CH^3 (ou $COOH$ dans l'acide naphtalique) a été peu étudiée jusqu'à présent. Comme l'a fait remarquer avec raison Terrisse, les formules généralement admises

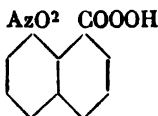


manquent de preuves expérimentales.

La synthèse de l'acénaphène, au moyen de l'éthyl-naphtaline qui appartient à la série α , ainsi que certaines réactions qui caractérisent l'acide naphtalique comme dérivé ortho, conduiraient plutôt à la formule d'un dérivé substitué dans la position $\alpha_1-\beta_1$; mais cette argumentation de Terrisse n'est plus acceptable aujourd'hui.

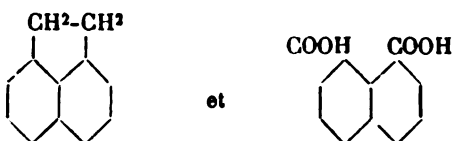
En effet, Ekstrand a démontré, dans ses remarquables travaux sur les acides nitronaphtoïques, que les dérivés $\alpha_1-\alpha_1$ de la naphtaline possèdent les mêmes fonctions que celles qu'on attribuait jusqu'ici aux dérivés ortho, ensuite que tout en conservant l'argumentation de Terrisse, on pourrait admettre que l'acénaphène et l'acide naphtalique sont des dérivés $\alpha_1-\alpha_1$, et les auteurs en ont cherché la preuve expérimentale. Il s'agissait de trouver un dérivé de la naphtaline possédant sûrement la constitution $\alpha_1-\alpha_1$, non susceptible de transposition intramoléculaire, et de le transformer en acide naphtalique. Les auteurs se sont arrêtés à l'acide nitronaphtoïque, fusible à 215° , découvert par Ekstrand (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2881), et dont la constitution a été déterminée d'une manière certaine soit par les travaux de ce savant, soit par des travaux antérieurs d'Atterberg (*D. ch. G.*, t. 9, p. 1732).

L'acide nitronaphtoïque



a été transformé par réduction en acide amidonaphtoïque, et celui-ci par la réaction de Sandmeyer en acide cyanonaphtoïque. En saponifiant ce dernier on obtient un acide naphtaline-dicarbonique identique à l'acide naphtalique de Behr et van Dorp et à celui que les auteurs eux-mêmes avaient obtenu au moyen du pyrène.

Il en résulte que les formules de constitution suivantes



remplaceront désormais les formules généralement admises pour l'acénaphène et l'acide naphthalique ; c'est aussi une nouvelle preuve que les atomes de carbone situés en α_1 - α_1 dans la molécule de la naphthaline sont doués de fonctions ortho.

Il sera donc nécessaire de donner à la position ortho une définition plus large que celle qui est admise jusqu'ici, lorsqu'il s'agit de molécules renfermant plusieurs noyaux benzoliques ; mais nos connaissances actuelles ne permettent pas encore de formuler cette définition. Les auteurs proposent en attendant de désigner la position α_1 - α_1 de la naphthaline par le préfixe « péri », et ils désignent par exemple l'acide naphthalique dont il est question par acide péri-naphthalinedicarbonique.

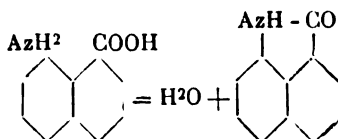
Voici maintenant quelques détails sur la synthèse de cet acide :

Préparation de l'acide α -naphtoïque. — L' α -naphtonitrile fusible à 37° a été saponifié par la méthode de Merz et Mühlhäuser en le chauffant à 160° avec une solution alcoolique de soude. Les quantités employées ont été : 12 grammes de naphtonitrile, 7^{gr}, 5 de soude caustique et 55 centimètres cubes d'alcool à 90 0/0.

Ce mélange étant chauffé en tube scellé laisse déposer par le refroidissement une bouillie cristalline de naphtoate de sodium qu'on dissout dans l'eau et d'où l'on précipite l'acide naphtoïque par addition d'un acide minéral.

Préparation de l'acide péri-amidonaphtoïque et du naphtostyrile. — Lorsqu'on nitre l'acide α -naphtoïque, on obtient deux acides isomériques dont l'un, fusible à 239° , appartient à la série α_1 - α_2 et dont l'autre, fusible à 215° , appartient à la série péri (α_1 - α_1).

Ce dernier donne par réduction l'acide péri-amidonaphtoïque, lequel se transforme spontanément en un anhydride, le naphtostyrile.



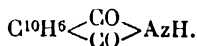
On ajoute à la solution concentrée des deux acides nitronaphtoïques du sulfate de fer, tant que le précipité possède une couleur

rouille et on précipite un mélange des chlorhydrates d'acides amidonaphtoïques en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution filtrée. On étend avec de l'eau et on fait bouillir; la solution primitivement claire se colore en jaune et laisse déposer par le refroidissement des cristaux de naphlostyryle, tandis que l'acide amidonaphtoïque α_1 - α_3 reste en solution à l'état de chlorhydrate.

Le naphlostyryle ainsi obtenu fond à 178°; on le transforme en acide péri-amidonaphtoïque en le dissolvant à chaud dans la lessive de soude et précipitant cette solution par l'acide chlorhydrique.

Synthèse de l'acide naphthalique. — On dissout 5^{gr},6 (1 mol.) de chlorhydrate d'acide péri-amidonaphtoïque, 7^{gr},2 (1 mol.) de carbonate de soude cristallisé et 1^{gr},9 (1 mol.) de nitrite de sodium dans l'eau froide, et on verse peu à peu ce mélange dans 2^{gr},5 d'acide sulfurique étendu au 1/10, en refroidissant. La solution brunâtre d'acide diazonaphtoïque qui en résulte est peu à peu introduite, après un quart d'heure, dans une solution bouillante de 6^{gr},4 de sulfate de cuivre et 7 grammes de cyanure de potassium à 96 0/0. On chauffe ensuite cette solution pendant six heures environ jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'azote; on précipite par l'acide chlorhydrique et on fait bouillir le précipité floconneux (acide cyanonaphtoïque), avec une lessive de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque.

La solution rouge-brun qui en résulte laisse déposer, par addition d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique, l'acide naphthalique, qu'on purifie en le transformant en imide. On fait bouillir le précipité avec de l'ammoniaque; la naphthalimide se sépare par le refroidissement sous la forme d'une poudre cristalline, qu'on dissout dans la lessive de soude; on précipite de nouveau cette solution par un acide. En abandonnant la solution filtrée au repos, il se sépare des aiguilles jaunâtres, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool; on obtient alors des aiguilles soyeuses, fusibles à 265-266°, d'un acide dont le sel de baryum, soumis à l'analyse, correspond à la formule $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} COO \\ COO \end{smallmatrix} > Ba + H^2O$ et l'imide à la formule



Cet acide possède tous les caractères de l'acide péri-naphtaline-dicarbonique ou naphthalique.

F. R.

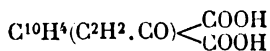
Constitution du pyrène; E. BAMBERGER et M. PHILIP. (*D. ch. G.*, t. 20, p. 365). — La pyrène-quinone, qui

s'obtient par l'oxydation du pyrène $C^{16}H^{10}$, possède d'une manière si évidente les caractères d'une diacétone, qu'on peut la représenter par la formule $C^{14}H^8 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$, dans laquelle les deux carbonyles ne sont en tout cas pas liés entre eux, comme les auteurs l'ont du reste démontré dans des mémoires précédents.

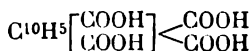
La pyrène-quinone donne par oxydation l'acide pyrénique $C^{13}H^8O^5$. Cet acide renferme deux groupes carboxyles qui doivent être d'après ses propriétés en position ortho. D'autre part on peut admettre qu'il renferme un groupe acétonique CO, d'après les réactions que l'acide pyrénique donne avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine, et en particulier d'après la nature chimique du corps $C^{13}H^8O$ auquel il donne naissance par élimination de 2 molécules d'acide carbonique, et qui est une pyrène-acétone. L'acide pyrénique correspondrait donc à la formule $C^{12}H^6 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$.

Enfin, d'après les propriétés du dérivé phénylhydrazinique de l'acide pyrénique, on peut conclure que le groupe CO n'est lié ni à l'un ni à l'autre des groupes COOH. Lorsqu'on oxyde l'acide pyrénique, on obtient un acide $C^{14}H^8O^8$, qui peut être décomposé en naphthaline, et en 4 molécules d'acide carbonique, soit un acide naphthaline-tétracarbonique. D'où l'on peut déduire que l'acide pyrénique renferme le noyau de la naphthaline $C^{10}H^4$ et qu'il est représenté par la formule $C^{10}H^4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{smallmatrix} (C^2H^2.CO)$.

L'oxydation de l'acide pyrénique en acide naphthaline-tétracarbonique



Acide pyrénique.



Acide naphthaline-tétracarbonique.

prouve que le groupe $C^2H^2.CO$ qu'il renferme n'est lié qu'à deux atomes de carbone du reste de la naphthaline; nous le retrouvons en effet sous forme de deux carboxyles dans le produit de l'oxydation. Ce groupe est uni à deux atomes de carbone doués des fonctions ortho; car dans l'acide naphthaline-tétracarbonique, les deux groupes $\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ sont susceptibles de donner lieu à la formation d'anhydride et d'imide.

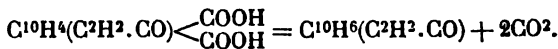
Les auteurs se sont ensuite demandé à quelles places se trouvent le radical complexe $[C^2H^2.CO]$ et les carboxyles de l'acide pyrénique.

Comme on retrouve ces deux groupements dans l'acide naphta-

line-tétracarbonique, la question serait résolue par la détermination des quatre COOH de cet acide.

Deux de ces groupes COOH occupent la position péri ($\alpha_1 - \alpha_1$). d'après les considérations suivantes :

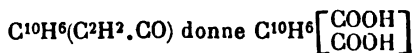
L'acide pyrénique, distillé avec de la chaux donne, par élimination de 2 molécules d'acide carbonique, la pyrène-acétone :



L'acide pyrénique donne par oxydation un acide tétracarbonique, tandis que la pyrène-acétone fournit un acide dicarbonique.

Un des groupes $\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ de l'acide tétracarbonique doit occuper dans la naphthaline la même place que le groupe $\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ de l'acide dicarbonique et ce groupe est celui qui résulte de la transformation de $(C^2H^2.CO)$, soit qu'il s'agisse de l'acide pyrénique, soit qu'il s'agisse de la pyrène-acétone.

$C^{10}H^4(C^2H^2.CO) \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ donne par oxydation $C^{10}H^4 \begin{bmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{bmatrix} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$
et

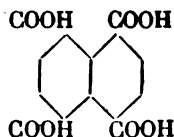


Or les auteurs ont prouvé dans un autre mémoire que l'acide naphthaline-dicarbonique obtenu par l'oxydation de la pyrène-acétone est identique à l'acide naphthalique préparé depuis longtemps par Behr et van Dorp au moyen de l'acénaphène, et que cet acide appartient à la série péri, d'où il résulte que l'un des groupes $\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ de l'acide naphthaline-tétracarbonique est aussi dans la position péri ($\alpha_1 - \alpha_1$).

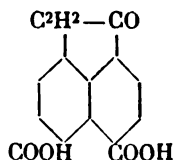
Quant à l'autre groupe $\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$, les auteurs pensent qu'on peut admettre d'une manière presque certaine qu'il occupe la seconde position péri de la naphthaline.

En effet, les propriétés chimiques des deux groupes $\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ sont tellement semblables, qu'ils n'ont pu trouver aucune réaction qui atteigne l'un des deux seulement, ce qui serait une preuve en faveur d'une position symétrique. En outre, la facilité avec laquelle se forme le dérivé di-imidé, ainsi que sa résistance vis-à-vis des alcalis, s'expliqueraient très bien en supposant que les groupes AzH de ce dérivé forment avec cinq atomes de carbone un noyau hexagonal qui posséderait la même force de résistance que les dérivés de la pyridine.

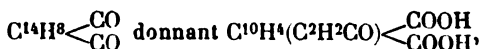
L'acide naphthaline-tétracarbonique serait donc un dipéri-dérivé représenté par la formule



et l'acide pyrénique par



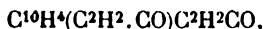
La pyrène-quinone donnant par oxydation l'acide pyrénique, c'est-à-dire



on peut admettre que le noyau naphthalique, ainsi que les groupes $[C^2H^2.CO]$ qui y sont incorporés, préexistent dans la quinone, dont la formule développée serait

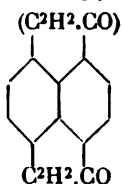


ou plutôt

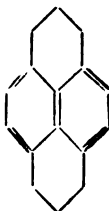


puisqu'on sait qu'elle renferme deux carbonyles.

La formule de constitution de la pyrène-quinone serait donc



Pour ce qui concerne le pyrène enfin, sans pouvoir dire actuellement de quelle manière deux des atomes de carbone sont liés entre eux dans la molécule, on peut admettre pour certain que cet hydrocarbure est formé par la réunion d'un noyau naphthalique avec deux noyaux benzoliques comme l'indique le schéma suivant,



F. R.

Action du chlore sur l'acéto- α -naphthalide; P.-T. CLÈVE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 448). — En faisant passer 2 molécules de chlore dans une solution de 1 molécule d'acéto- α -naphthalide dans l'acide acétique cristallisable, l'auteur a obtenu la dichloracétonaphtalide ainsi qu'une très petite quantité d'une substance cristallisable, fusible à 184° et qui est peut-être le dérivé monochloré.

La dichloracéto- α -naphthalide $C^{10}H^5Cl^2AzH.COCH^3$ se présente sous la forme de longues aiguilles blanches, fusibles, à 214° et sublimables. Elle est facilement soluble à chaud dans l'acide acétique cristallisable, l'alcool et le chloroforme, peu soluble à froid.

En faisant bouillir ce composé avec une lessive de potasse concentrée, on obtient la dichloronaphtylamine fusible à 82°.

La dichloronaphtylamine donne par oxydation avec l'acide nitrique une quinone, qui renferme la quantité de chlore qu'exigerait la dichloronaphtoquinone, et de l'acide phtalique. On peut donc en conclure que dans la dichloronaphtylamine le groupe amidogène et les deux atomes de chlore sont placés dans le même noyau.

En partant de la dichloronaphtylamine, l'auteur a obtenu la dichloronaphtaline fusible à 61°, qui a donné par oxydation, en tube scellé, au moyen de l'acide nitrique, une petite quantité d'acide phtalique au lieu de l'acide dichlorophtalique qu'on pensait obtenir.

D'après les recherches de Claus il est très probable que la dichloronaphtaline β_1 - β_2 possède le point de fusion de 62°; cependant l'auteur a obtenu des dichloronaphtalines de ce même point de fusion au moyen de deux acides nitronaphtaline- β -sulfoniques différents, d'où il conclut ou qu'il existe deux dichloronaphtalines isomères fusibles à 61°, ou que dans ses recherches avec le pentachlorure de phosphore, il y a eu transposition moléculaire.

Si la dichloronaphtaline obtenue était un dérivé β_1 - β_2 , la dichloronaphtylamine serait α_1 - β_1 - β_2 .

Lorsqu'on chauffe la dichloracéto- α -naphthalide avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on obtient une solution qui laisse bientôt déposer des feuilles brillantes de chlorure double d'étain et de monochloronaphtylamine $C^{10}H^6ClAzH^2HCl + SnCl^2$. Ce sel est décomposé par l'eau et l'on obtient la monochloronaphtylamine en aiguilles blanches, fusibles à 56°.

La monochloronaphtylamine donne avec les acides des sels bien cristallisés.

On connaît jusqu'à présent deux monochloronaphtylamines, l'une

préparée par Atterberg, est un dérivé $\alpha_1-\alpha_2$ fusible à 85-86°; l'autre, fusible à 94°, est un dérivé $\alpha_1=\alpha_2$. Ces deux monochloronaphtylamines diffèrent de celle qui vient d'être décrite et qui doit être ou un dérivé $\alpha_1\text{AzH}^2-\beta_1\text{Cl}$ ou un dérivé $\alpha_1\text{AzH}^2-\beta_2\text{Cl}$. F. R.

Sur l'hydrocarotine et la carotine; F. REINITZER (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 597-609). — On sait que la racine de carotte renferme deux substances réputées cristallisables : l'une, incolore, l'*hydrocarotine*; l'autre, d'un rouge foncé, la *carotine*. Ces deux substances ont été étudiées autrefois par Husemann, et récemment par Arnaud (*Bull.*, t. 46, p. 487), qui envisage l'hydrocarotine comme identique avec la cholestérine.

L'auteur a repris l'étude de ces deux substances. Son procédé d'extraction diffère peu de celui d'Arnaud. Les carottes sont fortement exprimées, et le suc ainsi obtenu précipité par l'acétate de plomb; le tourteau et le précipité plombique sont séchés et épuisés par le sulfure de carbone. Ce liquide fournit par évaporation un résidu renfermant, outre la carotine et l'hydrocarotine, de nombreuses matières grasses. On saponifie ce résidu par la potasse alcoolique; on chasse l'alcool, on redissout dans l'eau le résidu de l'évaporation, et on précipite la solution par le chlorure de baryum. Le précipité est séché et épuisé par l'acétone (les autres dissolvants, alcool, alcool méthylique, éther, chloroforme, benzine, sulfure de carbone, éther de pétrole, dissolvent tout). L'extract acétonique est soumis à quelques cristallisations dans l'acétone, et enfin dans l'alcool méthylique : l'hydrocarotine cristallise, la carotine reste en solution.

L'hydrocarotine est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant, l'acétone, le chloroforme, l'éther, le sulfure de carbone. L'acétone l'abandonne en longues aiguilles; l'alcool méthylique en paillettes nacrées. Elle perd, à 100°, 4,97 0/0 d'eau. Point de fusion : 138°,2 (corr.); (136°,5 suivant Arnaud). Pouvoir rotatoire, en solution chloroformique, $[\alpha]_D = -37^\circ,4$ à 21°.

L'hydrocarotine présente la plupart des réactions colorées des cholestérines; on ne peut jusqu'à présent l'identifier avec aucune d'elles (phytostérine de Hesse, cholestol de Liebermann, cupréol de Hesse, cholestérine ordinaire, etc.). Elle fournit un *éther acétique*, en houppes cristallines, fusibles à 128°,2 (corr.), et un *éther benzoïque* fusible à 145° (corr.).

Le rendement en hydrocarotine a été de 8 grammes pour 77 kilogrammes de carottes.

Husemann avait admis que, lorsque l'on traite le tribromure d'hydrocarotine par la potasse alcoolique, on le convertit en carotine avec perte d'acide bromhydrique. En reprenant l'étude de cette réaction, l'auteur n'a obtenu que des produits incolores et cristallisés, dont l'étude n'est pas achevée.

Quant à la carotine, l'auteur n'a pas réussi jusqu'à présent à l'obtenir à l'état cristallisé. Il pense que les cristaux de carotine, décrits par les chimistes qui ont étudié cette substance, sont en réalité des cristaux d'hydrocarotine souillés de carotine amorphe; cette dernière substance serait une matière voisine de la chlorophylle, dont elle dériverait probablement par oxydation. AD. F.

Sur la substance cristallisée du « kamala »; L. JAWEIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 182). — Une notice de A.-G. et W.-H. Perkin (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3109), sur le kamala, engage l'auteur à rappeler que, depuis plusieurs années déjà, il a décrit et présenté à la Société russe de chimie biologique une substance cristallisée extraite du kamala.

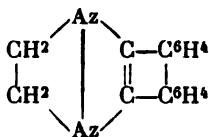
Le kamala se présente sous la forme d'une poudre rouge qu'on retire de l'enveloppe des fruits mûrs de la *Rottlera tinctoria Roxb.* de la famille des Rutacées; il est employé dans les Indes comme matière colorante et comme remède contre le ver solitaire. Anderson en a extrait, au moyen de l'éther, une substance cristallisée qu'il a nommée *rottlerine*; mais l'auteur est arrivé à un meilleur résultat au point de vue de la pureté du produit, en faisant l'extraction soit avec le sulfure de carbone, soit avec la benzine. Le produit de l'extraction laisse déposer par le refroidissement une résine rougeâtre qu'on filtre et qu'on fait cristalliser dans le sulfure de carbone ou la benzine, puis dans l'alcool, l'éther acétique et enfin dans la benzine. On obtient finalement des cristaux jaunes fusibles à 200°. Ce composé se dissout dans les alcalis et dans les carbonates alcalins, comme l'avait déjà remarqué Anderson, avec une couleur rouge passant au jaune lorsqu'on étend la dissolution. Les acides précipitent cette solution en flocons jaunes.

Les cristaux soumis à l'analyse ont donné en moyenne 70 0/0 de carbone et 5,36 0/0 d'hydrogène, ce qui ne concorderait pas tout à fait avec la formule $C^{14}H^{10}O^3$ proposée par Anderson, laquelle exigerait C = 69,47 0/0 et H = 5,26 0/0.

F. R.

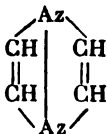
Sur les dérivés de condensation de l'éthylènediamine; A.-T. MASON (*D. ch. G.*, t. 30, p. 287). — L'auteur a précédemment annoncé (t. 47, p. 64) que l'éthylènedia-

mine s'unit avec la phénanthrènequinone pour donner un dérivé cristallisé ayant pour formule $C^{16}H^{12}Az^2$. Il attribue aujourd'hui à ce dérivé la constitution



et lui donne le nom de *xénylènedihydropyrazine*; en appelant *xény-*

lène le radical $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array}$ et *pyrazine* le noyau hypothétique



La xénylènedihydropyrazine ne présente que des propriétés faiblement basiques; son chlorhydrate se dissocie dans l'air sec, en perdant peu à peu tout son acide chlorhydrique.

Le chloroplatinate $(C^{16}H^{12}Az.HCl)^2PtCl^4$ se présente en petites aiguilles d'un jaune clair, presque insolubles dans l'alcool; il se décompose par l'eau bouillante avec mise en liberté de la base.

La xénylènedihydropyrazine n'est pas attaquée par l'iodure de méthyle à 130° ni par l'acide chlorhydrique à 230° .

Diphényldihydropyrazine $(C^6H^5)^2C^4H^4Az^2$. — On chauffe pendant une demi-heure dans un appareil à reflux un mélange de benzile et d'éthylènediamine en solution alcoolique: ce nouveau corps se dépose par le refroidissement en beaux prismes jaunâtres, fusibles à $160-161^\circ$, insolubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool chaud, l'éther, la benzine. L'acide chlorhydrique le décompose à chaud en benzile et éthylènediamine.

Dibenzylidène-éthylènediamine $C^2H^4(Az=CH.C^6H^5)^2$. — Ce composé prend naissance lorsqu'on chauffe à 120° , pendant une demi-heure, un mélange d'éthylènediamine et d'aldéhyde benzéique. Il cristallise dans l'éther en lamelles jaunâtres, fusibles à $53-54^\circ$, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans la benzine. L'eau bouillante le décompose en ses deux générateurs.

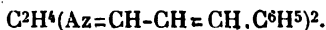
Di-isopropylbenzylidène-éthylènediamine



Même préparation, au moyen de l'éthylènediamine et du cuminol.

Longues aiguilles blanches, fusibles à 63-64°, très solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'éther de pétrole, moins solubles dans l'éther.

Diphénylallylidène-éthylènediamine



— Grandes lamelles incolores, fusibles à 109-110°, obtenues au moyen de l'éthylènediamine et de l'aldéhyde cinnamique. Ce corps est peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool et dans la benzine.

Di-orthoxybenzylidène-éthylènediamine $C^2H^4(Az=CH.C^6H^4.OH)^2.$

— Grandes lamelles jaunes, fusibles à 125-126°, préparées en chauffant un mélange d'aldéhyde salicylique et d'éthylènediamine en solution alcoolique.

Di-orthométhoxybenzylidène-éthylènediamine



On chauffe à 120° un mélange d'éthylènediamine et d'aldéhyde méthylsalicylique, et on fait cristalliser dans l'alcool. Rhomboédres incolores, fusibles à 113°.

Di-p.-méthoxybenzylidène-éthylènediamine

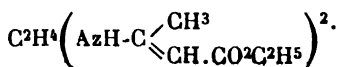


Même préparation au moyen de l'aldéhyde anisique ; lamelles jaunâtres, fusibles à 110-111°.

Diméthylbenzylidène-éthylènediamine $C^2H^4(Az=C<\begin{smallmatrix} CH^3 \\ C^6H_5 \end{smallmatrix})^2.$ —

On chauffe à 120° un mélange d'éthylènediamine et de phénylméthylcarbonyle: aiguilles blanches qui se ramollissent à 95° et fondent à 103-105°.

Éthylènedi-β-amido-α-crotonate d'éthyle



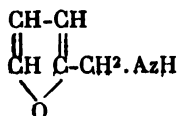
On traite à froid une solution aqueuse d'éthylènediamine par la quantité théorique d'éther acétylacétique. Le nouveau composé se dépose en aiguilles ou en prismes fusibles à 126-127°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther de pétrole, assez solubles à chaud dans l'alcool, l'éther et la benzine. L'acide chlorhydrique le dédouble à froid en ses deux générateurs.

En chauffant pendant une heure à 140° un mélange d'éthylènediamine avec trois fois son poids d'éther acétylacétique, on obtient des houppes blanches et soyeuses, fusibles à 167-168°, qui consti-

tuent l'*acide éthylènedi-β-amido-α-crotonique*. Ce corps est peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther et la benzine; sa solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une coloration violette intense.

AD. F.

Préparation de la furfurylamine; J. TAFEL
(D. ch. G., t. 30, p. 398). — La furfurylamine



peut être obtenue facilement par l'action de l'amalgame de sodium sur la phénylfurfurazide, préparée elle-même suivant les indications de C. Fischer, au moyen du furfurole et de la phénylhydrazine.

On opère comme il suit :

La phénylfurfurazide (45^{gr}) est dissoute dans l'alcool (600^{cc}), et la solution refroidie à -8°, traitée par l'amalgame de sodium à 2,5 0/0 (1,350^{gr}); on doit avoir soin de maintenir le liquide acide par l'acide acétique. Le produit de la réaction est sursaturé par un alcali, privé d'alcool par évaporation et distillé dans un courant de vapeur d'eau. On acidule le liquide distillé, on le concentre et on le filtre pour séparer une résine rougeâtre; on concentre de nouveau, on alcalinise par la soude, et on épuise par l'éther pour enlever l'aniline formée dans la réaction; on acidule de nouveau par l'acide chlorhydrique, on évapore à cristallisation et on distille avec un excès de potasse pulvérisée : le liquide distillé est séché sur la potasse et rectifié sur la baryte. Les rendements sont de 30 0/0 de la théorie.

La furfurylamine bout à 145° sous 754 millimètres et à 80° sous 84 millimètres. Elle fournit un *chlorhydrate* C⁵H⁷AzO.HCl, incolore, soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide chlorhydrique concentré.

Le *sulfate* est une masse cristalline soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'alcool froid, soluble dans un mélange d'alcool et d'acide sulfurique.

L'*oxalate acide* C⁵H⁷AzO.C²H²O⁴ + 0,5 H²O forme des lamelles peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau; il se déshydrate à 110° et se décompose à 145°.

Le *picrate* cristallise en prismes d'un jaune d'or, qui se décomposent sans fondre au-dessus de 150°.

Le *carbonate* fond à 75° et se décompose à une température un peu plus élevée, avec dégagement d'acide carbonique.

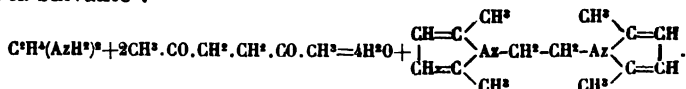
AD. F.

Synthèse du pyrrol; G. CIAMICIAN et P. SILBER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3027). — Les auteurs ont montré (*Bull.*, t. 48, p. 476) que la *succinimide* peut être convertie par le chlore en *bichloromaléinimide* $\begin{array}{c} \text{CCl}-\text{CO} \\ \parallel \\ \text{CCl}-\text{CO} \end{array} \text{AzH}$; que le perchlorure de phosphore convertit ce composé en un *perchlorure de tétrachloropyrrol* $\begin{array}{c} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}_2-\text{CCl} \end{array} \text{Az}$; enfin, que ce dernier corps se transforme par l'action du zinc et de l'acide acétique en *tétrachloropyrrol*.

La réduction du tétrachloropyrrol en pyrrol ne peut être réalisée directement. Mais on arrive aisément au but en traitant d'abord le tétrachloropyrrol par l'iodure de potassium en présence d'alcool : on obtient ainsi, par double décomposition, du *tétra-iodopyrrol*; et ce dernier composé, chauffé avec de la potasse et de la poudre de zinc, se transforme en pyrrol. Ainsi se trouve réalisée la synthèse totale qu'on s'était proposée comme but.

AD. F.

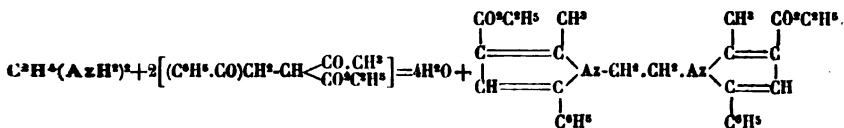
Synthèse de dérivés du pyrrol; C. PAAL et C. W. T. SCHNEIDER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3156). — *Az-éthylène- α -tétraméthyl-dipyrrol* $\text{C}^6\text{H}^4[\text{Az}.\text{C}^4\text{H}^2(\text{CH}_3)_2]^2$. — Un mélange à parties égales d'acétonylacétone et d'alcool absolu, additionné de la quantité théorique d'éthylène-diamine, s'échauffe fortement, et laisse déposer par refroidissement des cristaux répondant à la formule ci-dessus. Ce corps se présente en lamelles nacrées, fusibles à 125-126°, sublimables sans altération, volatiles avec la vapeur d'eau, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'éther de pétrole. L'équation de formation est la suivante :



Az-triméthylène- α -tétraméthyl-dipyrrol $\text{C}^3\text{H}_6[\text{Az}.\text{C}^4\text{H}^2(\text{CH}_3)_2]^2$. — Même préparation, au moyen de la triméthylène-diamine et de l'acétonylacétone, à la température de 120°. Poudre cristalline jaune, fusible à 76-77°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le chloroplatinate est jaune.

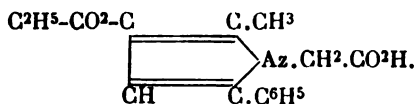
Az-p-diphénylène- α -tétraméthyl-dipyrrol $(\text{C}^6\text{H}_4)^2[\text{Az}.\text{C}^4\text{H}^2(\text{CH}_3)_2]^2$. — Ce composé prend naissance par l'action de la benzidine sur l'acétonylacétone à la température ordinaire. Il se présente en lamelles incolores, solubles dans l'éther, l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'éther de pétrole. Il brunit à 130°, et se décompose complètement à une température plus élevée.

Éther Az-éthylène- α -diméthyldiphényldipyrrol- β -dicarbonique
 $C^2H^4[AzC^4H(CH^3)_2(C^6H^5)_2(CO^2C^2H^3)_2]^2$. — On fait un mélange d'éthylène-diamine et d'éther acétophénone-acétylacétique; la masse s'échauffe fortement et se prend à la longue en une masse cristalline; on la purifie par cristallisation dans l'acide acétique. Lamelles fusibles à 197° , solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, insolubles dans l'eau et dans l'éther de pétrole. Ce composé distille sans altération à une température élevée. Il a pris naissance d'après l'équation



Acide Az-éthylène- α -diméthyldiphényldipyrrol- β -dicarbonique
 $C^2H^4[AzC^4H(CH^3)_2(C^6H^5)_2(CO^2H)_2]^2$. — On saponifie l'éther précédent par la potasse alcoolique, on décompose le sel de potassium par l'acide sulfurique dilué, et on fait cristalliser l'acide dans l'alcool absolu. Cristaux fusibles à 181° , peu solubles dans l'alcool, l'acide acétique cristallisable, l'acide chlorhydrique concentré, insolubles dans les autres réactifs. Chauffé au-dessus de son point de fusion, ce corps perd de l'acide carbonique, et donne le pyrrol substitué $C^2H^4[Az.C^4H^2(CH^3)_2(C^6H^5)_2]^2$.

α -Méthylphénylpyrrol-Az-acide acétique- β -éther carbonique



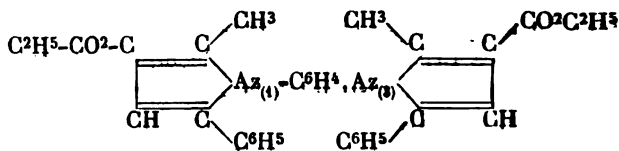
On le prépare en abandonnant pendant deux jours un mélange de glycolle et d'éther acétophénone-acétylacétique; on purifie par dissolution dans l'ammoniaque, précipitation par l'acide sulfurique et cristallisation dans l'acide acétique. Aiguilles blanches, fusibles à 181° , peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther, l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, les alcalis caustiques et les carbonates alcalins.

Le sel d'argent est un précipité blanc caséux; les sels de plomb, de cuivre, de mercure, de manganèse, de zinc, de cobalt et de fer, sont des précipités amorphes.

Acide- α -méthylphénylpyrrol-Az-acétique- β -carbonique. — Obtenu par saponification de l'éther précédent, ce corps cristallise dans l'alcool en petites aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau, le chloroforme, la benzine, l'éther de pétrole, très solubles dans

l'alcool et dans l'éther. Il fond à 152° avec perte d'acide carbonique.

Éther Az-m.-phénylène- α -diméthylldiphényldipyrrol- β -dicarbonique



Obtenu par l'action de la m-phénylène-diamine sur l'éther acétophénone-acétylacétique en solution acétique, ce corps se présente en fines aiguilles blanches, fusibles à 185°, solubles dans la plupart des dissolvants, excepté dans l'eau.

Éther Az-p-phénylène- α -diméthylldiphényldipyrrol- β -dicarbonique. Même préparation, au moyen de la benzidine et de l'éther acétophénone-acétylacétique. Aiguilles jaunes, fusibles à 178-179°.

α -méthylpyrrol-Az-acide-m.-benzoïque- β -éther carbonique $\text{CO}^2\text{H}_{(3)} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az}_{(1)} \cdot \text{C}^4\text{H}(\text{CH}^3)(\text{C}^6\text{H}^5)(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)$. — Fines aiguilles jaunes fusibles à 160°, obtenues en abandonnant pendant plusieurs jours un mélange d'éther acétophénone-acétylacétique et d'acide m-amido-benzoïque en solution acétique.

Le sel ammoniacal cristallise en lamelles assez solubles dans l'eau. Les sels de baryum, strontium, calcium, magnésium, mercure, plomb, cuivre, cobalt, sont des précipités amorphes.

Acide α -méthylphénylpyrrol-Az-m.-benzoïque- β -carbonique $\text{CO}^2\text{H}_{(1)} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az}_{(3)} \cdot \text{C}^4\text{H}(\text{CH}^3)(\text{C}^6\text{H}^5)(\text{CO}^2\text{H})$. — Obtenu par saponification de l'éther précédent, cet acide cristallise dans l'alcool faible en aiguilles fusibles à 210° avec perte d'acide carbonique.

Éther Az-azobenzol- α -méthylphénylpyrrol- β -carbonique $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} = \text{AzC}^6\text{H}^4 - \text{AzC}^4\text{H}(\text{CH}^3)(\text{C}^6\text{H}^5)(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)$. — On mélange des solutions acétiques d'amido-azobenzol et d'éther acétophénone-acétylacétique, et on évapore sur la chaux dans le vide. Beaux cristaux d'un rouge foncé, fusibles à 123°, peu solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, assez solubles dans la benzine et dans l'éther de pétrole.

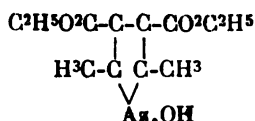
Acide Az-azobenzol- α -méthylphénylpyrrol- β -carbonique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{Az} = \text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az} \cdot \text{C}^4\text{H}(\text{CH}^3)(\text{C}^6\text{H}^5)(\text{CO}^2\text{H})$. — On saponifie l'éther précédent par la potasse alcoolique, et on décompose le sel de potassium ainsi obtenu par l'acide acétique bouillant. Grands cristaux rouges, fusibles à 195°, assez solubles dans l'éther, l'alcool et la benzine, peu solubles dans l'acide acétique et l'éther

de pétrole, insolubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique. Chauffé au-dessus de son point de fusion, ce corps perd de l'acide carbonique.

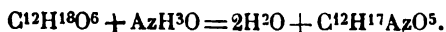
AD. P.

Synthèses produites à l'aide de l'acéto-acétate d'éthyle (II). Transformation de l'éther diacétosuccinique et de l'éther acéto-acétique en dérivés pyrroliques; L. KNORR (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 286, p. 280 à 382). — L'action de l'ammoniaque et des amines primaires sur l'éther diacétosuccinique conduit à de nombreux dérivés pyrroliques, dont quelques-uns ont déjà été décrits par l'auteur (t. 45, p. 906; t. 46, p. 445, 447; t. 47, p. 440). Dans la première partie du présent mémoire, il fait connaître l'action de l'hydroxylamine sur l'éther diacétosuccinique, qui conduit à l'oxydiméthylpyrrol-dicarbonat d'éthyle (1)

(3.4)



Pour préparer cet éther, on chauffe une solution de 30 parties de diacétosuccinate d'éthyle dans l'acide acétique cristallisable, avec 12 parties de chlorhydrate d'hydroxylamine et 24 parties d'acétate de sodium. On cesse de chauffer dès que le liquide entre en ébullition, puis on laisse refroidir. Il se sépare une huile jaune, qui se concrète bientôt en beaux cristaux qui, purifiés dans l'alcool ou dans l'éther, fondent à 98-100°. Ce corps est formé d'après l'équation

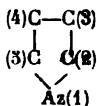


Il est insoluble dans les acides, mais soluble dans les alcalis étendus, car il est doué de caractères acides. Ses sels alcalins se séparent en précipités cailloteux par un excès de lessive alcaline.

Le sel de potassium $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{KAzO}^5$ donne, avec le sulfate de cuivre, un précipité blanc, devenant rapidement brun; avec l'azotate d'argent, un précipité floconneux blanc qui est réduit par l'ébullition.

Cet éther est saponifié lorsqu'on le fait bouillir avec des acides.

(1) L'auteur distingue les différentes positions des groupes substitués dans le noyau pyrrolique par le schéma suivant :



La saponification par les alcalis a lieu lentement à froid et fournit l'acide *oxydiméthylpyrrol-éthylcarbonique* $C^{10}H^{13}AzO^3$. Lorsqu'elle a lieu à l'ébullition, elle donne naissance à l'acide *monocarboné* $C^7H^9AzO^3$. Le premier cristallise dans l'alcool en cristaux brillants qui se décomposent à 185° en dégageant CO^2 . Le second est cristallisable dans l'eau bouillante, qui le décompose à la longue avec dégagement d'acide carbonique; l'acide sec se décompose de même à 138° .

L'*oxydiméthylpyrrolmonocarbonate d'éthyle* $C^9H^{13}AzO^3$ résulte de l'action de la chaleur (190°) sur l'acide éthylidicarboné $C^{10}H^{13}AzO^3$; c'est une huile dense et épaisse que la distillation dans le vide décompose. Le produit de la décomposition de l'acide monocarboné par la chaleur (140°) est l'*oxydiméthylpyrrol* C^6H^9AzO . Ce corps

(2.5)
est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine. Il réduit déjà à froid une solution ammoniacale d'argent. Il partage la plupart des propriétés des homologues du pyrrol, mais s'en distingue par sa solubilité dans les alcalis, grâce au groupe OH.

ACTION DES AMINES PRIMAIRES, DE LA MÉTHYLPHÉNYLHYDRAZINE, DE LA M.-CRÉSYLÈNEDIAMINE ET DU GLYCOCOLLE SUR L'ÉTHER DIACÉTOSUCCINIQUE (avec la collaboration de M. ANT. FRANZEN). — *Triméthyl-*

(1.2.5)
pyrroldicarbonate d'éthyle. — On l'obtient en dissolvant l'éther

(3.4)
diacétosuccinique dans la méthylamine aqueuse. Il cristallise dans l'acide acétique en cristaux compacts, fusibles à 72° . L'acide correspondant $C^9H^{11}AzO^4$ cristallise en fines aiguilles et se transforme à 258° , avec perte de $2CO^2$, en *triméthylpyrrol*, huile bouillant

(1.2.5)
à 173° (corrigé), distillable avec la vapeur d'eau et colorant à l'ébullition le chlorure ferrique en rouge cerise foncé.

L'acide *phényldiméthylpyrroldicarbonique*, déjà décrit, donne un sel calcique neutre $C^{14}H^{11}Az(CaO^4)$ en petites agrégations cristallines, et un sel acide $(C^{14}H^{12}AzO^4)^2Ca$, qui cristallise en prismes. Distillé, cet acide fournit le *phényldiméthylpyrrol* (1-2.5) qui passe à 252° (corr.) et qui cristallise à $51-52^\circ$. Sa combinaison avec $HgCl^2$ est un précipité cristallin.

Le β -*naphtyldiméthylpyrrol* (1-2.5) se produit par la décomposition à 260° de l'acide dicarboné correspondant. Il distille à 341° et cristallise à 71° .

α -*naphtyldiméthylpyrroldicarbonate d'éthyle*. — Il fond à $91-92^\circ$.

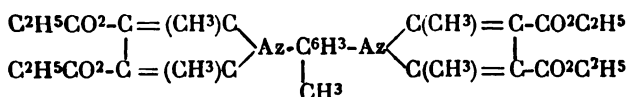
(1) (2.5) (3.4)
L'acide libre $C^{18}H^{15}AzO^4$ cristallise en longues aiguilles et se décompose à 244° . Ses sels neutres de potassium, de baryum et le

sel acide d'argent sont cristallisables. L' α -*naphthyl*diméthylpyrrol qui en dérive, $C^{16}H^{15}Az$, fond à 123° et distille à $310-315^\circ$.

Lorsqu'on fait bouillir équivalents égaux de méthylphénylhydrazine et de diacétosuccinate d'éthyle, dissous dans l'acide acétique, puis qu'on ajoute de l'eau après refroidissement, il se sépare une huile qui est le *méthylphénylamidodiméthylpyrroldicarbone d'éthyle*. Traité par la potasse alcoolique, cet éther fournit le sel de potassium, insoluble dans l'alcool, de l'acide correspondant, $C^{15}H^{16}Az^2O^4$, qui, mis en liberté par l'acide acétique, se sépare en aiguilles. Le *méthylphénylamidodiméthylpyrrol* $C^{13}H^{16}Az^2$, qui en dérive par perte de $2CO^2$, à 231° , distille à 310° et fond à 41° .

Les diamines paraissent donner deux séries de dérivés avec l'éther diacétosuccinique. En faisant bouillir celui-ci avec son équivalent de *m*-crésylènediamine, on n'obtient que l'*amidocrésyldiméthylpyrroldicarbone d'éthyle* $C^{19}H^{24}Az^2O^4$, sous forme d'une huile lourde, se concrétant rapidement. Il cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 134° . L'acide libre $C^{15}H^{16}Az^2O^4$ cristallise avec $2H^2O$ en lamelles jaunes. Il se dédouble à 203° en CO^2 et *m*-amidocrésyldiméthylpyrrol (1-2.5), bouillant à 322° et fusible à 73° .

Si l'on chauffe à 160° l'éther diacétosuccinique en excès avec la *m*-crésylènediamine en solution acétique, on obtient le *crésylène-di(diméthylpyrroldicarbone d'éthyle)*:



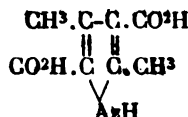
Ce composé est précipité par l'eau sous forme d'une huile dense, fluorescente, incristallisable. Il donne par la saponification le sel de potassium $C^{23}H^{18}K^4Az^2O^8$. L'acide libre $C^{23}H^{22}Az^2O^8$ est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; il se décompose à 248° en donnant une huile pyrrolique, qui est sans doute un *di-diméthylpyrrol*.

Acide diméthylpyrroldicarboneoxéthylacétique $C^{14}H^{19}AzO^6$. —
(3.5) (3.4) (1)

Cecorps cristallise par refroidissement après ébullition d'une solution acétique de glycocolle et d'éther diacétosuccinique, molécule pour molécule. Il forme des tables fusibles à 169° , insolubles dans l'eau et les acides étendus, solubles dans l'alcool et dans les alcalis. Son sel de plomb $(C^{14}H^{18}AzO^6)^2Pb$ cristallise en prismes. L'acide diméthylpyrroldicarboneacétique $C^{10}H^{11}AzO^6$, résultant de la saponification de cet éther-acide, est un précipité cristallin blanc; il se décompose à 214° en donnant une huile qui paraît être l'acide dimé-

thylpyrrolacétique $C^4H^2(CH^3)^2Az - CH^2.CO^2H$; ce corps est soluble en effet dans les alcalis et possède les propriétés des pyrrols.

TRANSFORMATION DE L'ACÉTO-ACÉTATE D'ÉTHYLE EN DÉRIVÉS PYRROLIQUES. — L'acide diméthylpyrrolcarbonique, que l'auteur a fait connaître antérieurement (t. 44, p. 462), est isomérique avec celui dont il est question plus haut, et constitue un dérivé *non symétrique* dans lequel les groupes CH^3 occupent les positions 2 et 4, et les groupes carboniques les positions 3 et 5 :



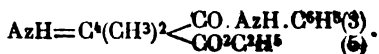
Pour le préparer, on dissout 7 parties d'éther acéto-acétique dans l'acide acétique, et on y ajoute 2 parties d'azotite de sodium, en solution concentrée, en refroidissant, puis on ajoute peu à peu au mélange 25 parties de poudre de zinc. On termine la réaction en faisant bouillir, puis on filtre. L'addition d'eau sépare alors le dérivé pyrrolique en aiguilles feutrées. C'est l'éther de l'acide ci-dessus; il est soluble dans le chloroforme, la benzine, l'acide acétique et fond à 134-135°. Il est doué d'un caractère acide faible et donne, en solution alcoolique, le sel de potassium $C^{12}H^{16}KAzO^4$. Par contre, il est dénué des propriétés basiques de l'isomère symétrique.

Saponifié par la potasse alcoolique bouillante, cet éther conduit à l'acide correspondant $C^8H^9AzO^4$, qui se décompose à 260° en donnant le diméthylpyrrol. Si la potasse n'est pas employée en

(2.4)
grand excès, le produit principal de la saponification est l'éther-acide $C^{10}H^{13}AzO^4$, cristallisable dans l'alcool en aiguilles fusibles à 202° en se décomposant et en donnant le *diméthylpyrrolmonocarbonate d'éthyle* $C^9H^{13}AzO^3$, corps qui distille à 291° et se concrète à 76°. L'acide monocarboné libre, $C^7H^9AzO^3$, est un précipité floconneux qui fournit le diméthylpyrrol à 183°.

(3.4)
Le *diméthylpyrrol* est un liquide insoluble dans l'eau, distillant à 171°, doué d'odeur douceâtre et brûlante, et d'une fluorescence bleue. Il possède un caractère faiblement acide et faiblement basique. Il se produit aussi lorsqu'on traite les composés suivants par l'acide sulfurique.

Diméthylpyrrolcarbanilidocarbonate d'éthyle



On réduit par la poudre de zinc un mélange d'acéto-acétanilide et d'éther nitrosacéto-acétique en solution acétique. Il cristallise dans l'acide acétique et fond à 216° . L'acide correspondant, qui a pour composition $C^{14}H^{14}Az^3O^3$, se sépare en petites aiguilles. Il se ramollit à 180° et se décompose à 198° , en fournissant la *diméthylpyrrokarbanilide* $C^{13}H^{14}Az^2O$, corps vitreux fusible à 80° , non distillable.

Diméthylpyrroloxéthylcarbonatecarbanilide (2.4. - 3. - 5). — Obtenue par réduction d'un mélange d'éther acéto-acétique et de nitroso-acétacétanilide au moyen de la poudre de zinc, elle cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 180° .

Diméthylpyrroldicarbanilide (2.4. - 3. - 5). — Amas de fines aiguilles obtenues par la réduction d'un mélange d'acétacétanilide avec son dérivé nitrosé.

ED. W.

Sur la pyrrolidine; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 442). — La pyrrolidine (tétrahydropyrrol) se forme en petite quantité en même temps que la tétraméthylènediamine, dans la réduction du cyanure d'éthylène au moyen du sodium et de l'alcool. Le meilleur procédé pour l'obtenir à l'état de pureté, consiste à distiller le chlorhydrate de tétraméthylènediamine avec un excès de potasse solide, et à traiter le produit de cette distillation par la potasse et l'éther : l'ammoniaque formée dans la réaction se dégage et l'éther ne dissout que la pyrrolidine.

La pyrrolidine bout à $85-88^{\circ}$.

Son *chloroplatinate* $(C^4H^9Az.HCl)^2PtCl^4$ forme des cristaux orangés assez solubles dans l'eau.

L'*iodocadmiate* est cristallisé, et assez soluble dans l'eau.

L'*iodobismuhtate* $3C^4H^9AzHI.2BiI^3$ se présente en beaux prismes rougeâtres, insolubles dans l'eau.

AD. F.

Sur la transformation du pyrrol en dérivés pyridiques, G. CIAMICIAN et P. SILBER; (*D. ch. G.*, t. 30, p. 191). — On sait que le pyrrol peut être converti par l'action du chloroforme, du bromoforme et de l'iodeure de méthylène en dérivés halogénés de la pyridine; mais on n'a pas réussi à déterminer avec certitude la position de l'atome de carbone qui vient, dans cette transformation, s'ajouter au noyau pyrrolique : le présent travail a pour but de combler cette lacune.

Lorsqu'on chauffe en tubes scellés à $160-170^{\circ}$ un mélange de pyrrol (5^{gr}), de chlorure de benzylidène (12^{gr}), de sodium (3^{gr}, 5)

et d'alcool absolu (50^{cc}), on obtient une *phénylpyridine*, suivant équation

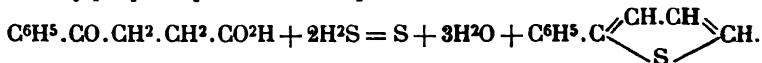


Pour isoler cette base, on opère comme il suit : le produit de la réaction est acidulé par l'acide sulfurique et soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau ; le résidu de cette distillation est filtré et évaporé au bain-marie : il ne reste plus qu'à alcaliniser et à épuiser par l'éther, pour obtenir une huile jaunâtre, à odeur rappelant à la fois celle de la pyridine et celle de la diphenylamine, qui n'est autre que la *méta-phényl-pyridine* (β -phényl-pyridine) découverte par Skraup. L'identité de cette base a pu être établie par l'étude du *chloroplatinate* $(C^{11}H^9Az.HCl)^2PtCl^4 + 3H^2O$, et du *picrate*, fusible à 162-163°.

La synthèse de cette base démontre que l'atome de carbone qui est venu se souder au noyau pyrrolique pour le transformer en noyau pyridique est, par rapport à l'azote, en position méta (β). On peut admettre par analogie qu'il en est de même lorsqu'on transforme le pyrrol en dérivés halogénés de la pyridine, au moyen des réactifs énumérés plus haut.

AD. F.

Synthèse de l' α -phénylthiophène; W. KUES et C. PAAL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3141). — L' α -phénylthiophène prend naissance par l'action du pentasulfure de phosphore sur l'acide benzoylpropionique suivant l'équation



On soumet à la distillation un mélange intime de 2 parties de pentasulfure et de 3 parties d'acide ; le produit de la distillation cristallise partiellement dans le récipient : on purifie par distillation dans un courant de vapeur d'eau, et lavage à la potasse. Ce réactif dissout une très faible quantité d'un composé cristallisable, précipitable de sa solution alcaline par les acides, et qui présente la réaction de l'indophénine. Ce corps, qui n'a pu être encore étudié, est peut-être le phénylthiénol $C^6H^5.C \begin{array}{c} \diagup C^2H^2 \\ \diagdown S \end{array} \diagup C.OH.$

Le phénylthiophène cristallise en petites lamelles fusibles à 40-41° ; il est volatil avec la vapeur d'eau et présente l'odeur du diphenyle. Insoluble dans l'eau, il se dissout aisément dans l'alcool, l'acide acétique, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, l'éther de pétrole : il présente la réaction de l'indophénine.

Traité à froid par un excès de brome, le phénylthiophène se dis-

sout avec dégagement d'acide bromhydrique. Le produit de la réaction cristallise dans l'acide acétique en aiguilles blanches, fusibles à 145-146°, ayant pour composition $C^{10}H^4Br^4S$.

Ce dérivé est peu soluble dans l'alcool bouillant, très soluble dans le sulfure de carbone, la benzine, l'éther de pétrole. Oxydé par une solution acétique d'acide chromique, il donne de l'acide parabromobenzoïque. On peut donc l'envisager comme le *p*-bromophényltribromothiophène $Br.C^6H^4.C \begin{array}{c} \diagup CBr.CBr \diagdown \\ S \end{array} C.Br$.

En traitant le phénylthiophène par une solution sulfocarbonique de brome, en quantité calculée pour préparer le phényltribromothiophène, on a obtenu des cristaux baignés d'un liquide huileux : ce mélange donne par cristallisation, dans l'acide acétique, des aiguilles fusibles à 55-56°, ayant pour composition $C^{10}H^4Br^3S$, et un composé fusible à 33-36°, dont la formule n'a pas été établie.

AD. F.

Sur les combinaisons thiodiglycoliques; V. MEYER
(D. ch. G., t. 19, p. 3259). — Thiodiglycol $S(CH^2-CH^2.OH)^2$. —

On l'obtient sous la forme d'un liquide oléagineux, presque inodore, en chauffant au bain-marie un mélange de monochlorhydrine du glycol avec une solution concentrée de sulfure de potassium, et en reprenant par l'alcool le produit de la réaction.

Chlorure thiodiglycolique $S(CH^2-CH^2Cl)^2$. — Le thiodiglycol est versé peu à peu sur du trichlorure de phosphore bien refroidi; on reprend ensuite par l'eau glacée qui sépare un liquide huileux; on purifie par lavage à l'eau, puis aux alcalis, et distillation dans un courant de vapeur d'eau. A l'état de pureté, ce chlorure est une huile plus lourde que l'eau, bouillant à 217°, qui cristallise à la température de 0°. Son odeur est éthérée, et peu prononcée.

Ce corps est éminemment toxique. En vapeur et à l'état de mélange avec l'air, il détermine le larmolement, l'injection des conjonctives, le coryza, et enfin la mort avec tous les symptômes de la pneumonie. En injection sous-cutanée à la dose de 2 gouttes, il tue un lapin en trois jours, en déterminant chez cet animal la pneumonie.

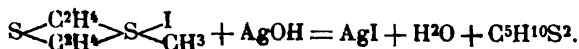
Chauffé pendant longtemps avec une solution de sulfure de potassium, le chlorure thiodiglycolique se convertit en une matière amorphe, insoluble dans tous les dissolvants, qui constitue un polymère du disulfure diéthylénique $S \begin{array}{c} C^2H^4 \\ \diagdown \diagup \\ C^2H^4 \end{array} S$: ce polymère

n'est pas altéré après plusieurs jours de chauffe avec du phénol : il est donc différent du polymère que l'on obtient par l'action directe du bromure d'éthylène sur le sulfure de potassium, et qui se convertit, quand on le chauffe avec du phénol, en disulfure diéthylénique.

Le disulfure diéthylénique peut être aisément préparé par l'action du bromure d'éthylène sur une solution bien refroidie de mercaptan éthylénique sodé $\text{C}^2\text{H}^4(\text{SNa})^2$ dans 5 fois son poids d'alcool. Si l'on emploie moins d'alcool dans la préparation, ce n'est pas le disulfure diéthylénique qui prend naissance, mais bien le polymère, que l'on peut transformer en disulfure diéthylénique en le chauffant avec du phénol.

Le mercaptan éthylénique $\text{C}^2\text{H}^4(\text{SH})^2$ se prépare facilement par le procédé suivant. On dissout 45 grammes de soude caustique dans la moindre quantité possible d'alcool ; on sursature la solution par l'hydrogène sulfuré, et on y ajoute peu à peu 50 grammes de bromure d'éthylène : il se fait une vive réaction ; on étend d'eau et on épuise immédiatement par l'éther : on n'a plus qu'à évaporer pour obtenir le mercaptan sous la forme d'une huile incolore bouillant à 146° (rendement 60 0/0). Il se produit en même temps une petite quantité de polythioglycols, à points d'ébullition élevés, solubles dans l'éther et insolubles dans l'alcool.

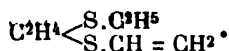
On sait que le disulfure diéthylénique donne avec l'iodure de méthyle un produit d'addition, que l'oxyde d'argent convertit en un liquide huileux, volatil, de la formule $\text{C}^2\text{H}^{10}\text{S}^2$, suivant l'équation



On peut, dans cette réaction, remplacer l'oxyde d'argent par la soude. Le produit d'addition que donnent le disulfure diéthylénique et l'iodure d'éthyle se transforme de même par ébullition avec de la soude en une huile bouillant à $210-212^\circ$. Ce composé paraît très

voisin du thioglycol diéthylénique $\text{CH}_2\text{S}-\text{C}^2\text{H}^5$; il présente en

effet la même odeur et le même point d'ébullition ; mais il en diffère par sa densité (1,01921 au lieu de 0,98705) et par sa composition $\text{C}^2\text{H}^{12}\text{S}^2$. Ce corps ne paraît pouvoir fixer directement ni l'acide bromhydrique, ni l'hydrogène naissant ; peut-être faut-il l'envisager comme l'éther éthylvinyle du thioglycol



Le thioglycol sodé $\text{C}^2\text{H}^4(\text{SNa})^2$ réagit sur le bromure de propy.

lène pour fournir une poudre blanche, insoluble dans tous les réactifs, non volatile, et qu'on ne parvient pas à transformer en composé volatil en la chauffant avec du phénol. AD. F.

Essais de synthèse dans la série du thiophène;
F. ERNST. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3278). — L'auteur s'est proposé de préparer dans la série du thiophène un groupe de composés ayant une constitution analogue aux dérivés de l'anthracène.

On sait que le benzyltoluène, chauffé au rouge, se convertit en anthracène : la même réaction, tentée avec le benzylthiophène, ne fournit aucun produit défini.

L'acide orthobenzoylbenzoïque, traité par l'anhydride phosphorique, se transforme en anthraquinone. L'auteur a cherché à obtenir, avec l'acide phtalique et le thiophène le corps $C^4H^3S.CO.C^6H^4.CO^2H$ encore inconnu, mais il n'a pu réussir à préparer cette matière première de son travail.

Le chlorure de l'acide orthotoluïque réagit aisément, en présence du chlorure d'aluminium, sur le thiophène dissous dans 10 parties d'éther de pétrole; le produit est une acétone ayant pour formule $C^4H^3S.CO.C^6H^4CH^3$. Ce corps est un liquide incolore, qui n'est pas entièrement volatil sans décomposition; traité par l'hydroxylamine, il donne une acétoxime, $C^4H^3S-C(AzOH).C^6H^4.CH^3$, liquide oléagineux, non volatil. Soumise à l'ébullition, cette acétone perd de l'eau, et se résinifie entièrement sans donner de composé défini.

Le chlorure de benzoyle, en réagissant en présence du chlorure d'aluminium sur le thiotolène du goudron de houille, fournit sans difficulté l'acétone $C^6H^5.CO.C^4H^3S.CH^3$; cette dernière est un liquide sirupeux, qui fournit avec l'hydroxylamine une acétoxime de la formule $C^6H^5C(AzOH).C^4H^3S.CH^3$. Soumise à l'ébullition, elle se décompose avec perte d'eau, sans fournir de dérivé anthracénique.

Acide thiénylglycolique $C^4H^3S-CH.OH.CO^2H$. — Cet acide prend naissance par la réduction à froid de l'acide thiénylglyoxylique au moyen de l'amalgame de sodium; il cristallise en aiguilles fusibles à 115°, très solubles dans l'eau, l'éther et l'alcool. Oxydé par le peroxyde de manganèse à l'ébullition, il fournit une trace d'aldéhyde thiophénique.

Le sel de baryum $(C^4H^3S-CH.OH.CO^2)^2Ba$ est très soluble dans l'eau; il en est de même du sel de calcium $(C^4H^3S-CH.OH.CO^2)^2Ca$.

Le sel d'argent $C^4H^3S-CH.OH.CO^2Ag$ est un précipité blanc.

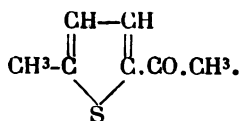
Acide thiénylacétique $C^4H^3S-CH^2.CO^2H$. — On le prépare

en réduisant le précédent par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge à la température du bain-marie; on le purifie par dissolution dans le carbonate de sodium et précipitation par l'acide chlorhydrique. Il se présente en cristaux incolores, fusibles à 76°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther.

Le sel de baryum ($C^4H^3S-CH^2-CO^2$) ^2Ba forme des cristaux blancs, solubles; le sel d'argent $C^4H^3S-CH^2-CO^2Ag$ est un précipité blanc.

AD. F.

Sur l'addition d'hydrogène au noyau thiophénique; F. ERNST (D. ch. G. t. 19, p. 3274). — Méthylacétothiène

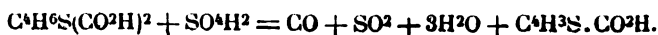


Un mélange de thiolène (55 gr) et de chlorure d'acétyle (50 gr) avec 10 parties d'éther de pétrole est additionné peu à peu de chlorure d'aluminium (70 gr). On chauffe ensuite au bain-marie. puis on décante l'éther de pétrole, on traite par la glace et on distille dans un courant de vapeur d'eau, d'après les procédés habituels. On obtient ainsi 82 0/0 du rendement théorique en méthylacétothiène bouillant à 225-233°.

Acide tétrahydrothiophènedicarbonique $C^4H^6S(CO^2H)^2$.—L'acétone précédente (28 gr) oxydée au bain-marie par une solution alcaline de permanganate de potassium (75 gr KOH, 200 gr MnO^4K , 5000 gr H^2O) se convertit en acide thiophènedicarbonique; celui-ci est extrait par l'éther du produit brut de la réaction.

L'acide thiophènedicarbonique est dissous dans la soude et chauffé pendant 2 heures au bain-marie avec de l'ainalgame de sodium à 4 0/0; le liquide est séparé du mercure par décantation, lavé à l'éther, neutralisé exactement par l'acide nitrique, et précipité par le nitrate d'argent; le précipité bien lavé est mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'acide sulfhydrique. Il ne reste plus qu'à concentrer la solution filtrée.

L'acide tétrahydrothiophènedicarbonique se présente en cristaux fusibles à 162° (corr.) paraissant appartenir au système clinorhombique. Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'éther. Il réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il se décompose suivant l'équation



L'acide thiophénique ainsi formé se détruit lui-même par l'action de l'acide sulfurique; mais l'équation a pu être vérifiée par le dosage à l'oxyde de carbone. Ce mode de décomposition est analogue à la destruction par l'acide sulfurique des acides hydrophthaliques et hydrobenzinecarboniques.

L'éther méthylique $C^4H^6S(CO^2CH^3)^2$, obtenu par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide, se présente sous la forme d'un liquide huileux non distillable.

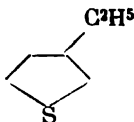
Les sels de mercure, de plomb, de bismuth, d'uranyle, de cuivre, de fer sont des précipités amorphes.

Le sel de baryum $C^4H^6S(CO^2)^2Ba$ cristallise en petites houppes brillantes.

Le sel d'argent $C^4H^6S(CO^2Ag)^2$ est une poudre blanche.

AD. F.

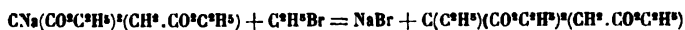
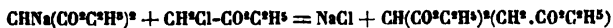
Nouvelles recherches sur l'isomérisie des acides thiophéniques; A. DAMSKY (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3282).—*β*-Éthylthiophène



Ce composé se prépare aisément par la distillation d'un mélange de trisulfure de phosphore et d'acide éthylsuccinique



L'acide éthylsuccinique lui-même peut être obtenu comme il suit: le sodomalonate d'éthyle, traité successivement par le chloracétate d'éthyle, puis par le bromure d'éthyle, se convertit en éthényltricarbonate d'éthyle, puis en butényltricarbonate d'éthyle, suivant les équations:



On saponifie cet éther par la potasse alcoolique; on purifie l'acide par transformation en sel de plomb, et décomposition de ce dernier par l'hydrogène sulfuré. L'acide butényltricarbonique



ainsi obtenu est une masse cristalline, qui se décompose à 120-170° en acide carbonique et acide éthylsuccinique.

Le *β*-éthylthiophène, préparé par la distillation d'un mélange de

trisulfure de phosphore et d'acide éthylsuccinique, est un liquide huileux, semblable à l' α -éthylthiophène. Il donne par la réaction de Laubenheimer une coloration d'un bleu verdâtre. Oxydé par le permanganate de potassium, il se convertit en acide β -thiophénique, fusible à 136°.

Amide β -thiophénique.— On chauffe un mélange d'acide β -thiophénique et de perchlorure de phosphore tant qu'il se dégage de l'oxychlorure ; on triture le résidu avec du carbonate d'ammonium solide, puis on ajoute de l'eau : l'amide ainsi précipitée est purifiée par cristallisation dans l'éther bouillant. Elle forme de fines aiguilles incolores, fusibles à 177,5–178°.

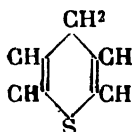
Phénylurée β -thiophénique.— L'amide est chauffée avec un petit excès de cyanate de potassium, et le produit de la réaction purifié par lavage à l'éther et cristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient finalement des aiguilles peu solubles dans l'alcool, et fusibles à 206°.

Solubilité des thiophénates. Les sels de calcium et de baryum des thiophénates présentent les solubilités suivantes : 100 parties d'eau dissolvent à la température ordinaire :

	β .	α .	(mélange d' α et de β .)
Sels de calcium	7,92	18,49	18,66
Sels de baryum	11,54	22,19	22,15

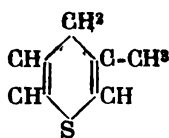
AD. P.

Sur le groupe du penthiophène ; K. KBEKELER
(*D. ch. G.*, t. 19, p. 3266–3274).—L'auteur s'est proposé d'obtenir une série de composés parallèle à la série du thiophène, intermédiaire entre elle et celle de la benzène, et présentant comme noyau fondamental une chaîne fermée, composée de cinq atomes de carbone et d'un atome de soufre. Le carbure fondamental de la nouvelle série, le *penthiophène*, aurait donc pour structure



Un procédé de synthèse indiqué par Volhard et Erdmann, la distillation d'un mélange d'acide succinique et de sulfure de phosphore fournit facilement du thiophène. L'auteur a songé à appliquer le même procédé à la synthèse des composés penthiophéniques.

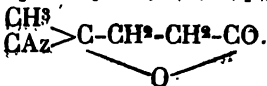
phéniques, en partant des homologues de l'acide succinique. Il est parvenu à préparer le *méthylpenthiophène*



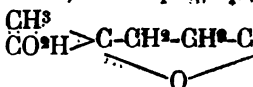
en distillant un mélange de sulfure de phosphore et d'acide α -méthylglutarique.

Acide α -méthylglutarique $\text{CO}^2\text{H-CH}(\text{CH}^3)\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CO}^2\text{H}$. — On mélange, peu à peu et en refroidissant, de l'acide lévulique (100^{gr.}) avec une solution aqueuse de cyanure de potassium (10^{gr.} de CAzK et 10^{gr.} d'eau),

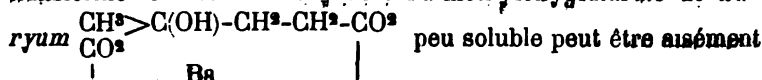
Le mélange est abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures, puis neutralisé par l'acide chlorhydrique; on abandonne de nouveau pendant trois à quatre jours, et on épuise par l'éther, qui dissout la cyanolactone



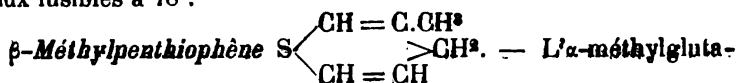
On chauffe celle-ci, pendant une heure, au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique fumant, et on épuise par l'éther, On obtient ainsi l'acide lactonique



une petite quantité d'acide lévulique non attaqué. Pour le purifier, on transforme en sel de baryum : l' *α -méthoxyglutarate de baryum*



privé, par des lavages à l'eau chaude, du lévulato de baryum qui l'accompagne. On n'a plus qu'à le décomposer par l'acide sulfurique pour obtenir l'acide α -méthyl- γ -oxyglutarique. La réduction de ce dernier à l'état d'acide α -méthylglutarique s'opère aisément en le chauffant pendant six à sept heures avec le double de son volume d'acide iodhydrique et du phosphore rouge. La réduction terminée, on distille l'acide iodhydrique et on fait cristalliser le résidu dans l'eau bouillante : on obtient ainsi l'acide méthylglutarique en cristaux fusibles à 78°.



rate de sodium bien desséché est distillé au bain d'huile, par portions de 5 grammes avec le double de son poids de trisulfure

de phosphore, à une température comprise entre 180 et 250°. La distillation de 550 grammes de ce sel fournit environ 20 grammes d'un liquide huileux, à odeur repoussante, qu'on purifie par ébullition avec de la potasse, distillation, agitation avec une trace de permanganate de potassium, et enfin fractionnement au thermomètre sur le sodium.

Le β -méthylpentiophène est un liquide incolore, fortement réfringent, bouillant à 134°. Son odeur rappelle celle du xylène. Sa densité à 19° est de 0,9938. Il présente les réactions colorées suivantes :

Une solution acétique de β -méthylpentiophène, additionnée d'une solution acétique d'isatine, puis d'acide sulfurique concentré, donne une coloration intense d'un vert foncé. L'addition d'eau produit un précipité floconneux vert, soluble dans l'éther en vert émeraude ; si l'on abandonne à elle-même la solution sulfurique primitive, elle passe au violet sale.

La réaction de Laubenheimer, effectuée avec les mêmes précautions que la précédente, donne une matière colorante violette, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. L'acide phénylglyoxylique fournit de même une coloration violette, mais seulement à la température du bain-marie.

β -méthylacétopenthiénone. $\text{SC}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)(\text{COCH}^3)$. — Ce composé prend naissance par l'action du chlorure d'acétyle, en présence du chlorure d'aluminium, sur une solution de β -méthylpentiophène dans l'éther de pétrole. Purifié par distillation dans un courant de vapeur d'eau, il forme une huile incolore, bouillant à 233-235° (non corr.).

Traitée par l'hydroxylamine, la β -méthylacétopenthiénone fournit une *acétoxime* $\text{SC}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)\left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzOH} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}\right)$, qui se présente en longues aiguilles fusibles à 58°.

Le méthylpentiophène réagit aisément sur le chlorure de benzoyle en présence du chlorure d'aluminium, pour fournir une acétone sirupeuse.

Oxydé par le permanganate de potassium à 0,3 0/0, le méthylpentiophène fournit de l'acide acétique et de l'acide oxalique : on n'a pas réussi à isoler d'acide sulfuré.

L'acide nitrique concentré le détruit entièrement. En le soumettant à l'action d'un courant d'air chargé de vapeurs nitreuses par barbotage à travers de l'acide nitrique fumant, on obtient un dérivé nitré, huileux, volatil avec la vapeur d'eau, non distillable. L'eau de brome semble fournir des dérivés bromés. AD. F.

Sur la nitration de l'acide α -thiophénique; M. RÖMER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 116). — On chauffe de l'acide nitrique concentré vers 50°, et on y verse par petites portions de l'acide α -thiophénique; la solution ainsi obtenue est portée à l'ébullition pendant quelques minutes, puis versée dans l'eau froide; on épuise ensuite par l'éther, qui abandonne par évaporation l'acide *nitro- α -thiophénique* $C^4H^2S(AzO^2)CO^2H$, à l'état cristallin : on le purifie par cristallisation dans une petite quantité d'eau bouillante.

L'acide *nitro- α -thiophénique* se présente en aiguilles fusibles à 145-146°, très solubles dans l'alcool : la solution alcoolique, additionnée d'une trace de soude, donne une coloration rouge fuchsine, qui disparaît par un excès de soude.

Le sel d'argent $C^4H^2S(AzO^2)CO^2Ag$ cristallise en aiguilles incolores.

Le sel de cuivre forme des prismes transparents, d'un bleu verdâtre.

L'éther éthylique se présente en aiguilles fusibles à 70-71°.

Abandonné longtemps au contact de l'eau, l'acide *nitro- α -thiophénique* change de forme cristalline, et se convertit en cristaux durs, fusibles à 125° : une cristallisation dans un peu d'eau bouillante ramène cette modification à la forme et au point de fusion primitifs.

AD. F.

Action du perchlorure de phosphore sur les formamides substituées et sur quelques dérivés de la pyridine; O. WALLACH et F. LEHMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 237, p. 236 à 260). — Lorsqu'on traite la di-éthylformamide en solution chloroformique par PCl^5 , puis qu'on distille dans le vide le dissolvant et l'oxychlorure de phosphore formé, on obtient un liquide épais, peu coloré, qui ne donne avec le chlorure de platine un chloroplatinate, peu soluble, qu'après avoir été chauffé pendant quelque temps à 100°. Le chloroplatinate renferme $(C^2H^4Az^2)_2PtCl^6H^2$. La formation de la base $C^8H^{14}Az^2$ s'explique le mieux par la formation d'un composé chloré intermédiaire $C^{10}H^{19}ClAz^2$, se dédoublant ensuite en $C^8H^{14}Az^2 + C^2H^5Cl$. Ce produit intermédiaire, qui a été du reste déjà observé par M. Wallach (t. 236, p. 571), n'a pas été de nouveau obtenu; mais les auteurs ont constaté la production de chlorure d'éthyle. Pour se mettre à l'abri de la complication entraînée par la formation d'un chlorure alcoolique, les auteurs ont étudié l'action de PCl^5 sur la *formopipéridide*. Ils font connaître à cette occasion quelques faits relatifs à la pipéridine.

Le chloroplatinate de pipéridine $(C^5H^{11}Az)^2PtCl^6H^2$ cristallise dans l'eau en cristaux anhydres; l'alcool acidulé d'acide chlorhydrique l'abandonne en cristaux renfermant 1 molécule d'alcool. Ces cristaux fondent à 191° en se décomposant, tandis que les cristaux anhydres fondent sans altération à $198-200^\circ$.

Ethylloxamate de pipéridyle $\begin{matrix} CO, AzC^5H^{10} \\ | \\ CO.OC^5H^5 \end{matrix}$. — On l'obtient par

l'action de la pipéridine sur l'oxalate d'éthyle, dans un appareil à reflux, puis distillant. Il distille à $288-290^\circ$ sous la pression normale (vers 160° sous une pression de 12^{mm}). C'est un liquide oléagineux incolore, plus dense que l'eau. Traité par une quantité calculée d'ammoniaque en solution concentrée, il se transforme en *monopipéridyloxamide* $C^5O^2(AzH^2)AzC^5H^{10}$, cristallisable dans l'eau en prismes clinorhombiques, fusibles à $125-126^\circ$, solubles dans l'alcool bouillant. L'anhydride phosphorique convertit la pipéridyloxamide en nitrile $CAz.COAzC^5H^{10}$, huile lourde, distillant à 264° .

Acide pipéridyloxamique $CO^2H.COAzC^5H^{10}$. — On verse peu à peu une solution froide d'éthylate de sodium (4 mol.) dans l'éthylloxamate de pipéridyle dissous dans la moitié de son volume d'alcool. Le sel de sodium restant après l'évaporation du dissolvant est dissous dans l'eau et traité par HCl concentré. L'acide libre se sépare alors en fines aiguilles. Il est très soluble dans l'alcool et dans le chloroforme, moins soluble dans l'eau et dans l'éther. Il fond à $128-129^\circ$ en se dédoublant en CO^2 et formopipéridide. Le chlorure correspondant, obtenu par l'action de PCl^5 , se dédouble en partie par l'action de la chaleur en CO^2 et chlorure pipéridyle-carbamique $Cl.COAzC^5H^{10}$, liquide distillant à $227-228^\circ$ (à 112° sous une pression de 13^{mm}).

Phénylpipéridyle-carbamide $CO < \begin{matrix} AzHC^6H^5 \\ AzC^5H^{10} \end{matrix}$. — Aiguilles blanches, fusibles à $171-172^\circ$, produites par l'action de l'aniline sur le chlorure précédent dissous dans l'éther.

La pipéridine donne de même naissance à la *dipipéridyle-carbamide* $CO(AzC^5H^{10})^2$; la réaction a lieu dans l'alcool et est très vive. Ce corps distille à $296-298^\circ$ et se concrète à $42-43^\circ$ en une masse cristalline, peu soluble dans l'eau froide. Il est soluble dans les acides et en est de nouveau séparé par les alcalis.

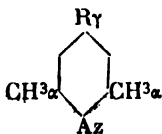
Formopipéridide $H.COAzC^5H^{10}$. — On a vu plus haut comment elle dérive de l'acide pipéridylecarbamique par perte de CO^2 . Elle distille à 222° (à 180° sous une pression de 14^{mm}). C'est un liquide soluble dans l'eau, doué d'une odeur spéciale, possédant

des caractères basiques et réduisant les sels alcalins d'argent et de cuivre. Le chlorhydrate cristallise en aiguilles déliquescentes; le chloroplatinate, en tables fusibles à 171-172°. Elle donne avec HgCl_2 une combinaison cristallisant dans l'alcool en aiguilles jaunâtres.

La réaction de PCl_5 sur la formopipéridide a lieu tranquillement; ce produit, débarrassé de POCl_3 par distillation dans le vide, est un liquide brun, qui fournit un chloroplatinate insoluble renfermant $(\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{Az}^2)^2\text{PtCl}_6\text{H}_2$. La base $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{Az}^2$ ou $\text{C}^{22}\text{H}^{40}\text{Az}^4$ n'a pas pu être isolée, les alcalis la dédoublant en pipéridine et formopipéridide. Le chlorhydrate paraît être décomposé par l'eau avec régénération de pipéridine.

BA, W.

Sur l'oxydation des pyridines trialkylées symétriques; S. ALTAR (*Lieb, Ann, Ch.*, t. 227, p. 182 à 201). — L'auteur s'est proposé d'étudier les phases successives de l'oxydation des pyridines substituées :



ACIDES MONOCARBONÉS. — La collidine symétrique a été oxydée en solution aqueuse par une quantité calculée de permanganate pour obtenir le dérivé monocarboné. Une partie de la collidine échappe à l'oxydation qui, par suite, donne naissance à un dérivé dicarboné. Pour séparer celui-ci de l'acide monocarboné, l'auteur transforme les acides en chlorhydrates et traite la solution alcoolique de ces sels par le chlorure de platine en excès : l'acide dicarboné est d'abord précipité et le chloroplatinate de l'acide monocarboné cristallise ensuite lentement, dans la solution filtrée, en prismes compacts rouges, fusibles à 221°, et renfermant $(\text{C}^8\text{H}^9\text{AzO}^2.\text{HCl})^2\text{PtCl}_4 + 4\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$. L'acide *lutidinemonocarbonique* $\text{C}^5\text{H}^2\text{Az}(\text{CH}_3)^2\text{CO}^2\text{H}$, séparé de ce sel, cristallise dans l'alcool en petits prismes incolores, fusibles à 153°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther; ils renferment 0,5 H_2O . Le chlorhydrate $\text{C}^5\text{H}^9\text{AzO}^2.\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ cristallise en aiguilles microscopiques. Distillé avec la chaux, cet acide fournit la lutidine $\alpha\gamma$; on a donc affaire à l'acide $\alpha\gamma$ -diméthylpicolique.

La *parvoline* (diméthyl- γ -éthylpyridine) conduit de même à l'acide *méthyléthylpicolique*, dont le chloroplatinate a pour composition $(\text{C}^5\text{H}^2\text{Az}.\text{CH}_3.\text{C}^2\text{H}_5.\text{COOH}.\text{HCl})^2\text{HtCl}_4$, et fond à 195° en se

décomposant. Ici encore c'est un groupe α -méthylique qui est oxydé le premier.

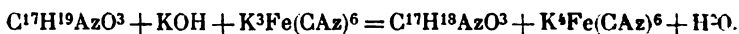
ACIDES DICARBONÉS. — On obtient très facilement l'*acide picoline-dicarbonique* $C^5H^3Az(CH^3)(CO^2H)^2$ par l'oxydation de la collidine. C'est une poudre cristalline blanche, formée de rhombes très allongés, fusible à 274° en perdant CO^2 , peu soluble dans l'eau bouillante. Son *sel de baryum* $C^8H^5BaAzO^4 + 2H^2O$ est un sel amorphe, hygroscopique; déposé lentement de sa solution, il est en aiguilles microscopiques. Le *sel de calcium* est également amorphe lorsqu'il renferme $6H^2O$, ou cristallin avec $4H^2O$. Le *sel de cuivre*, obtenu par double décomposition, est un précipité cristallin renfermant $3,5H^2O$ ou $4H^2O$, très hygroscopique.

L'oxydation de la parvoline fournit le même acide; le groupement éthylique γ γ est donc brûlé et l'acide ci-dessus est donc l'acide α -méthyllutidique. L'*acide uvitonique* de M. Boettinger est identique avec cet acide et l'acide picolique du même auteur, dérivant de l'acide uvitonique par perte de CO^2 , est donc l'*acide α -méthyl-isonicotianique*.

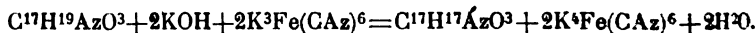
ED. W.

Sur l'oxydimorphine; K. POLSTORFF (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1760). — En chauffant à 60° du chlorhydrate de morphine en solution aqueuse avec du nitrite d'argent, M. Schützenberger a obtenu de l'oxymorphine $C^{17}H^{19}AzO^4$. M. Hesse considère ce corps comme l'hydrate d'une base $C^{17}H^{17}AzO^3$.

Mais il faut lui attribuer la formule $C^{34}H^{36}Az^2O^6 + 3H^2O$. En effet, si l'on traite 1 molécule de morphine par 1 molécule de ferricyanure de potassium et une de potasse, on a :



Le rendement est de 80 0/0; tandis que s'il se formait la base $C^{17}H^{17}AzO^3$, il faudrait pour 1 molécule de morphine, 2 molécules de ferricyanure et 2 molécules de potasse :



Le rendement ne serait guère que de 35 à 40 0/0 à molécules égales. Du reste M. Hesse vient d'obtenir avec ce composé un chlorhydrate basique, ce qui ne serait guère admissible si cette base était l'oxymorphine et non de l'oxydimorphine.

A. B.

Sur la colchicine; S. ZEISEL (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 557-597). — Après avoir rapidement résumé l'ensemble des travaux exécutés jusqu'à ce jour sur la colchicine, et montré qu'ils ne con-

Cordent pas dans leurs résultats, l'auteur indique le procédé suivant de préparation, basé sur la propriété que présente la colchicine de former avec le chloroforme une combinaison cristallisée.

Préparation et propriétés. — 100 kilogrammes de semences de colchique finement divisées sont épuisés par l'alcool à 90 0/0 ; la solution alcoolique est évaporée et le résidu repris par 20 litres d'eau ; la solution aqueuse, filtrée, est épuisée directement par du chloroforme bien exempt d'acide chlorhydrique ; le résidu de l'évaporation du chloroforme, abandonné à lui-même pendant l'hiver, laisse déposer lentement des aiguilles groupées en étoiles constituant la combinaison de colchicine et de chloroforme.

Pour purifier ce composé, on en met à part une petite quantité, qui servira dans la suite à amorcer les cristallisations. Le reste est soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau, qui entraîne le chloroforme ; la solution aqueuse ainsi obtenue est filtrée et soumise à un épuisement méthodique par le chloroforme. A cet effet, on ajoute tout d'abord une faible quantité de réactif ; on précipite ainsi des résines adhérentes au verre ; on décante le liquide et on le soumet au même traitement jusqu'à ce que la solution aqueuse soit à peu près décolorée (jaune d'ambre) ; on épuise alors à fond par le chloroforme qui dissout la colchicine encore en solution. Quant aux dépôts résineux successivement obtenus, ils sont redissous séparément dans l'alcool, privés d'alcool et de chloroforme au moyen d'un courant de vapeur d'eau, et soumis au même traitement que la solution primitive.

Les solutions chloroformiques de colchicine sont réunies et évaporées à consistance d'huile d'olives ; le résidu est additionné d'éther absolu jusqu'à redissolution du précipité blanc et amorphe qui se produit tout d'abord ; enfin, la solution estensemencée avec les cristaux mis à part dans la préparation primitive et abandonnée pendant la nuit, au dehors, en hiver. On recueille le lendemain un dépôt de rosettes incolores répondant à la formule $C^{22}H^{25}AzO^6.2CHCl^3$. Le rendement est de 280 grammes pour 100 kilogrammes de semences de colchique.

Abandonnée à l'air, la combinaison de colchicine et de chloroforme perd du chloroforme en devenant opaque et nacrée ; mais elle retient une certaine quantité de ce réactif, même après trente-six heures de chauffe à 100°. Au contact de l'eau, elle perd, au contraire, tout son chloroforme, lentement à froid, rapidement à chaud, en se dissolvant peu à peu. Broyée dans l'obscurité, la combinaison chloroformique répand une lueur phosphorescente bleuâtre.

L'union directe du chloroforme et de la colchicine est accompagnée d'une élévation notable de température.

La colchicine libre peut être obtenue en traitant la combinaison chloroformique par un courant de vapeur d'eau, et en évaporant ensuite le résidu dans le vide. C'est une matière gommeuse, soluble dans l'eau froide en toutes proportions. Les analyses conduisent à la formule $C^{22}H^{30}AsO^6$.

La colchicine est moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide; la solution saturée à 82° n'en renferme que 12 0/0. Elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans le chloroforme; elle est à peine soluble dans l'éther absolu et dans la benzine froide.

Pulvérisée, la colchicine forme une poudre d'un blanc jaunâtre; elle se conserve indéfiniment dans l'obscurité, mais noircit assez vite à la lumière; elle devient fortement électrique par le frottement. Séchée à 110°, elle fond à 143-147°.

A l'état de pureté, elle est inodore; à l'état humide, elle exhale une faible odeur aromatique, rappelant celle du foin. Sa saveur est fortement amère.

Ses solutions donnent, par les acides minéraux, une coloration jaune intense; les alcalis dilués donnent lieu au même phénomène; les alcalis concentrés fournissent un précipité résineux jaune.

L'acide nitrique concentré la dissout en donnant une coloration violette, qui passe peu à peu au jaune; un excès de soude fait passer la coloration au jaune rougeâtre.

L'acide sulfurique concentré, additionné d'une trace d'acide nitrique ou d'un nitrate, dissout un fragment de colchicine en un liquide jaune verdâtre, qui passe successivement au vert, puis au bleu, au violet, au rouge vineux, et enfin au jaune; si l'on ajoute alors un excès de soude à la solution diluée, on obtient une belle coloration rouge persistante.

Les solutions de colchicine donnent avec l'eau de brome un précipité jaune; avec l'iodure de potassium ioduré (seulement en solution acide), un précipité brun.

Le chlorure ferrique ne donne rien à froid; il donne à l'ébullition, avec les solutions chlorhydriques, une coloration verte; le chloroforme, agité avec une telle solution après refroidissement, se colore en rouge brunâtre.

Le chlorure mercurique donne, avec les solutions chlorhydriques, un précipité abondant, d'un jaune citron. Le chlorure de platine ne produit rien. Le chlorure d'or fournit une combinaison cristalline, soluble dans l'alcool. L'iodure de cadmium donne un

précipité blanchâtre avec les solutions neutres, et un précipité jaune avec les solutions acides ; l'iodure double de bismuth et de potassium donne, avec les solutions acides, un précipité rougeâtre ; l'iodure double de mercure et de potassium, un précipité jaune.

Les acides phosphotungstique et phosphomolybdique ne précipitent que les solutions neutres de colchicine.

Le chromate et le dichromate de potassium sont sans action ; un mélange de chromate et d'acide sulfurique donne un précipité orangé sale.

L'acide tannique donne un précipité blanc ; l'acide picrique est sans action ; le phénol fournit un dépôt résineux, jaune.

Le chloraurate de colchicine $C^{22}H^{25}AzO^6.HCl.AuCl^3$ est un précipité cristallin, jaune, formé d'aiguilles solubles dans l'alcool. Il semble exister un autre sel amorphe, ayant pour composition $(C^{22}H^{25}AzO^6.HCl)^2AuCl^3$.

COLCHICÉINE. — Cette base prend naissance, comme l'auteur l'a indiqué dans un précédent mémoire (*Bull.*, t. 40, p. 147), par l'action des acides chlorhydrique ou sulfurique dilués et bouillants sur la colchicine. Elle se dépose à l'état cristallisé par le refroidissement ; les eaux-mères renferment de l'alcool méthylique et des chlorhydrates ou des sulfates d'une ou de deux nouvelles bases qui feront l'objet d'un mémoire ultérieur.

La colchicéine se présente en aiguilles brillantes et blanches, répondant à la formule $(C^{21}H^{23}AzO^6)^2H^2O$. Elle ne perd son eau de cristallisation qu'entre 140 et 150°.

Hydratée, elle fond en tube ouvert à 139-141°, et en tube fermé à 156-162° ; anhydre, elle se ramollit à 161° et fond à 172°.

La colchicéine est à peine soluble dans l'eau froide, l'éther, la benzine, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, le chloroforme ; les acides minéraux la dissolvent en donnant des solutions d'un jaune intense, qui paraissent renfermer des combinaisons très instables et qui se détruisent par la simple évaporation. Les alcalis et les carbonates alcalins, l'ammoniaque aqueuse la dissolvent en jaune clair.

Les acides nitrique et sulfurique, le mélange de ces deux acides, se comportent avec la colchicéine comme avec la colchicine elle-même.

La colchicéine en solution aqueuse ne donne rien par l'iodure ioduré de potassium, les chlorures d'or, de platine, de mercure, l'iodure de cadmium, l'iodomercurate de potassium, l'acide phosphotungstique, l'acide picrique, le chromate de potassium acidulé. Elle donne, en solution neutre, avec de l'eau de brome, l'acide

phosphomolybdique et le phénol des troubles laiteux. En solution chlorhydrique, la colchicéine fournit des précipités abondants avec l'eau de brome, l'iodure ioduré de potassium, le chlorure mercurique, l'iodure de cadmium, l'iodomercurate de potassium, les acides phosphotungstique et phosphomolybdique, le phénol, l'acide tannique et le chlorure d'or. Le chlorure ferrique donne avec les solutions aqueuses un précipité brun verdâtre, et avec les solutions chlorhydriques une coloration verte, très foncée, qui abandonne au chloroforme une matière d'un rouge brunâtre.

L'acétate de plomb produit dans les solutions aqueuses de colchicéine un précipité blanc; l'acétate de cuivre, un précipité d'un jaune verdâtre.

Une solution ammoniacale, additionnée avec précaution d'acide nitrique jusqu'à trouble persistant, puis de nitrate d'argent, fournit un précipité amorphe, jaune, instable.

Le chloraurate de colchicéine $C^{21}H^{23}AzO^6.HCl.AuCl^3$ forme de belles aiguilles orangées, insolubles dans l'eau froide.

La colchicéine cuivrique $(C^{21}H^{23}AzO^6)_2Cu + 5H_2O$ s'obtient en chauffant au bain-marie un mélange d'alcool, de colchicéine et d'hydrate de cuivre, et en précipitant par l'eau la solution alcoolique filtrée. Elle se présente en cristaux microscopiques, olivâtres, qui perdent dans l'air sec leur eau de cristallisation. AD. F.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 13 MAI 1887.

Présidence de M. SILVA.

Sont nommés membres résidants :

M. PATEIN, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, présenté par MM. A. GAUTIER et BÉMONT.

M. LÉON GREDER, 50, rue de Rome, présenté par MM. A. GAUTIER et MOURGUES.

Est proposé comme membre résidant :

M. F. WEIL, ingénieur des arts et manufactures, 13, rue des Petites-Écuries, présenté par MM. SILVA et HANRIOT.

Sont proposés comme membres non résidants :

M. EUGÈNE SIMON, pharmacien à Belfort, faubourg de France, présenté par MM. CAUSSE et BÉHAL.

M. FRANCISCO JOSE D'ANDRINI, pharmacien, Foz do Douro, à Porto (Portugal), présenté par MM. PETIT et HANRIOT.

M. E. PHILLIPS, Wokingham Road, London, présenté par MM. PHIPSON et HANRIOT.

M. THOMAS PALMER, 22, North Front Street (Philadelphie), présenté par MM. JAYNE et ESCHNER.

M. BOURGEOIS présente à la Société des échantillons de chromate neutre de plomb en cristaux identiques avec la crocoïse naturelle ; il suffit, pour les obtenir, de traiter à chaud le chromate de plomb amorphe par l'acide nitrique étendu ; les cristaux se déposent par refroidissement.

M. BÉHAL réalise la production de l'iodure d'allyle par l'action directe de l'iode sur la glycérine et le phosphore rouge. L'iode est introduit en solution dans l'iodure d'allyle provenant d'une opération précédente. On obtient ainsi 635 grammes d'iodure d'al-

lyle pour 500 grammes d'iode employés. Il se produit en même temps une petite quantité d'alcool allylique.

M. GRIMAUX, à propos d'une note récente de MM. Fischer et Tafel qui ont démontré la présence de l'aldéhyde glycérique, dans les produits d'oxydation de la glycérine et obtenu la phénylglycérone, rappelle à la Société la communication qu'il lui a faite dans la séance du 9 avril 1886.

M. Grimaux, en oxydant la glycérine par le noir de platine, a obtenu le premier un corps aldéhydique, probablement l'aldéhyde glycérique, et fait voir qu'il a la propriété de fermenter sous l'influence de la levure de bière. Il indique les principales réactions de l'aldéhyde glycérique brute et les conditions dans lesquelles elle prend naissance par l'action du noir de platine.

M. LE CHATELIER a pu réaliser l'oxydation lente de l'argent en le chauffant à 250° en tubes scellés avec l'oxygène produit par la décomposition du permanganate de potassium. A 300° l'oxydation est plus rapide. Cette oxydation pouvait être prévue d'après l'étude des tensions de dissociation de l'oxyde d'argent aux températures de 250° à 300°.

M. VOIRY présente, en son nom et en celui de M. G. BOUCHARDAT, un travail sur le terpinol. Par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la terpine, ils ont obtenu un terpinol que la distillation sépare en un hydrate identique avec l'hydrate de caoutchine, et susceptible de cristalliser au contact de ce dernier, et en une portion bouillant à 170-173°, qui paraît être une combinaison de l'hydrate précédent avec un hydrocarbure terpylénique.

M. WEIL adresse une note répondant aux critiques faites par M. KUPFERSCHLAGER à son procédé de dosage du zinc gris.

M. l'abbé GODEFROY envoie une note relative au procédé de désinfection des phlegmes par le procédé de M. Roussan, qu'il a étudié précédemment, en réponse aux observations de M. Millot.

M. LOVITON présente un régulateur de température se composant d'un thermomètre à mercure dont la sensibilité est augmentée par addition d'un peu d'éther. Lorsque le mercure parvient à un point déterminé de la tige, il ferme le circuit d'un courant. Celui-ci actionne un solénoïde placé sur le brûleur, et permet d'intercepter l'arrivée du gaz.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 68. — Sur le déplacement de l'ammoniaque par la magnésie ;
par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

L'étude du dosage de l'ammoniaque nous a conduits à préciser par de nouvelles expériences les observations que nous avons eu occasion de faire sur le déplacement de l'ammoniaque, tant à froid qu'à chaud, par les alcalis, tels que la soude et les terres alcalines, chaux et spécialement magnésie.

Ces expériences démontrent la difficulté et la lenteur du déplacement de l'ammoniaque dans les sels doubles, bien que ce déplacement ne soit pas rendu absolument impraticable, et elles établissent l'incapacité relative, dans des conditions données, de la magnésie, et, dans certains cas, celle de la chaux, à déplacer entièrement l'ammoniaque, à froid ou même à 100° après plusieurs heures d'ébullition et de distillation lente, dans le phosphate ammoniaco-magnésien en particulier.

Les sels qui ont subi l'action de la magnésie, soumis à l'action ultérieure de la soude étendue et bouillante, pendant une heure, persistent à garder une portion notable de leur ammoniaque ; laquelle peut cependant être éliminée entièrement par l'action de la chaux sodée au rouge. Les alcalis finissent aussi par la dégager par voie humide, mais dans un temps beaucoup plus long qu'avec les sels ammoniacaux proprement dits.

L'hydrate de chaux lui-même ne déplace à 100°, par une ébullition qui n'est pas particulièrement prolongée, qu'une portion de l'ammoniaque dans le phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé.

A froid, l'action de la chaux se prolonge indéfiniment en présence de ce sel, aussi bien que des chlorures doubles d'ammonium et de magnésium ou de zinc.

La soude seule est tout à fait efficace à 100°, en présence des sels magnésiens, quoiqu'au bout d'un temps plus long qu'avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Mais à froid, dans des solutions diluées, son action est progressive et presque interminable : elle n'est pas achevée au bout de sept jours, et même de treize jours, avec le phosphate ammoniaco-magnésien. Les chlorures doubles d'ammonium et de magnésium, ou de zinc, ne sont pas entièrement décomposés par la soude étendue au bout de trois jours, et exigent une semaine à froid, contrairement à ce qui arrive avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

Ces faits sont tout à fait analogues à ceux que nous avons observés avec certaines terres et aussi avec certains corps amidés. La soude, mêlée à l'avance de magnésie, agit à peu près comme la soude pure. Mais, si l'on a fait agir d'abord la magnésie seule pendant quelque temps, la soude demeure ensuite impuissante à compléter l'action dans un temps comparable, même par une ébullition assez longue.

Dans tout ceci, on le répète, il s'agit d'une incapacité relative et non absolue, c'est-à-dire applicable aux mêmes conditions de temps et de température où la chaux et la soude décomposent complètement les sels ammoniacaux ordinaires. Cependant en prolongeant les distillations ou bien en opérant l'élimination de l'ammoniaque dans ces conditions de condensation partielles et successives, à des températures décroissantes où se place M. Schlœsing, on peut parvenir à une élimination totale. Mais le ralentissement et la difficulté que l'on rencontre pour arriver à une réaction totale avec la magnésie, surtout à froid, en présence des phosphates alcalins et du phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé, n'en sont pas moins faciles à constater. L'élimination de l'ammoniaque dans de tels sels devient comparable, à certains égards, avec sa formation aux dépens de certains amides fort altérables, tels que l'asparagine.

Ces faits s'expliquent par la formation de composés complexes, tels que les oxydes doubles d'ammonium et de magnésium, ou de zinc (ou de cuivre, etc.), les chlorures ammoniacaux de ces métaux, et les sels basiques dérivés de ces oxydes doubles : oxydes doubles, chlorures ammoniacaux et sels basiques, formés parfois avec des dégagements de chaleur tels que les alcalis fixes ne les décomposeraient plus, si ces sels n'étaient à l'état d'équilibre et de dissociation partielle, en présence de l'eau. C'est cette dissociation, croissante avec la température, qui règle en définitive le partage des bases, et, par suite, la tension en vertu de laquelle l'ammoniaque s'élimine plus ou moins rapidement.

Voici quelques faits, choisis entre beaucoup d'autres :

PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN. — Ce sel a été préparé par précipitation, lavé, et maintenu quelque temps à 100°; opération qui a eu pour résultat, prévu d'ailleurs, de lui faire perdre une partie de son eau et de son ammoniaque. Il contenait seulement 7,6 d'azote. La dessiccation lui avait fait perdre un sixième environ de son ammoniaque (d'après analyse), c'est-à-dire la portion d'ammoniaque la plus facilement déplaçable ; ce qui rendait les essais ultérieurs plus décisifs. Les dosages qui vont suivre ont été opérés sur des

poids de sel compris entre 500 et 800 milligrammes, mesurés chaque fois avec précision.

Soude à chaud. — On délaye le sel dans 1 litre d'eau distillée ; on y ajoute 100 centimètres cubes d'une solution de soude, contenant 5 à 6 grammes d'alcali (NaO).

Les liqueurs sont renfermées dans un ballon, communiquant par une large pipette, suivie d'un tube en forme de V renversé, avec un serpentín refroidi, dont la pointe inférieure affleure sous la solution titrée d'acide destinée aux dosages. On fait bouillir :

	Centièmes.
Poids du sel : 0 ^{gr} ,3582. — Azote ammoniacal après une demi-heure d'ébullition.....	7,39
Poids du sel : 0 ^{gr} ,3582. — Azote ammoniacal après une heure d'ébullition	7,66

La réaction était alors complète. Observons qu'une demi-heure suffirait pour dégager la totalité de l'ammoniaque de son chlorhydrate, dans les mêmes conditions.

Soude à froid. — On délaye le sel ammoniacal dans 100 à 125 centimètres cubes d'une solution de soude renfermant 6 à 8 grammes de cet alcali. On a employé 0^{gr},3133 et 0^{gr},4130 de sel. On opère dans un vase fermé, en présence de l'acide titré ; on ouvre le vase pour changer l'acide, et on remplace celui-ci de temps en temps, afin de doser les quantités déplacées successivement. On a trouvé : azote ammoniacal

Après 24 heures, 3,5 centièmes ; après 48 heures, 4,91 ; 3 jours, 5,99 ; 7 jours, 7,07 ; 13 jours, 7,17.

Le déplacement a donc été progressif, et il n'était pas terminé au bout de 13 jours ; tandis qu'avec le sel ammoniac, 2 jours auraient suffi.

Chaux à chaud. — 5 grammes de chaux vive en poudre et 1 litre d'eau

0^{gr},4824 de sel. — Une demi-heure d'ébullition, 2,36 ; une heure, 2,56, azote.

0^{gr},3408 de sel. — Une demi-heure d'ébullition, 4,66 ; une heure, 4,95.

Le déplacement de l'ammoniaque est donc très incomplet dans ces conditions ; une fois le contact, plus ou moins parfait, du sel et de l'alcali établi et la première réaction produite, celle-ci se poursuit avec une extrême lenteur.

Chaux à froid. — On a trouvé pour l'azote ammoniacal :

Après 48 heures, 2,70 centièmes ; 5 jours, 5,10 ; 8 jours, 5,65 ;

11 jours, 5,71 : au lieu de 7,66. L'action se ralentissait de plus en plus.

Magnésie. — L'action de cette base est des plus caractéristiques. On a opéré avec 5 grammes de magnésie calcinée, dite *pure*, mais contenant encore du carbonate.

Dans une première expérience, en présence de 1 litre d'eau : 0^{gr},5112 de phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé, maintenus pendant une heure à l'ébullition, n'ont pas fourni trace d'ammoniaque. Dans une seconde (0^{gr},4736), on en a obtenu un peu : soit 1,01 centième, au lieu de 7,6. La magnésie ne déplace donc pas, du moins notablement, l'ammoniaque dans le phosphate double mis en expérience, même à 100°.

En opérant avec des sels doubles, tels que les chlorures d'ammonium et de magnésium, nous avons constaté également qu'il se forme un oxyde ou un composé basique de magnésie et d'ammoniaque, capable de résister partiellement à la soude étendue à 100° pendant une ébullition d'une heure, dans les conditions de nos expériences.

N° 69. — Recherches thermiques sur les réactions entre l'ammoniaque et les sels magnésiens ; par M. BERTHELOT.

Pour mieux définir les déplacements réciproques entre l'ammoniaque, la magnésie, les oxydes et composés complexes résultant de l'association de ces deux bases, ainsi que les équilibres qui président à ces déplacements, il m'a paru utile de mesurer l'énergie mise en jeu, c'est-à-dire la chaleur dégagée dans certains cas caractéristiques. Ces mesures attestent, en conformité avec les faits connus et avec ceux que nous avons publiés, M. André et moi, la formation, avec la magnésie, de composés spéciaux, analogues à ceux que l'ammoniaque contracte avec les autres sels et oxydes des métaux de la série dite *magnésienne*, tels que le cuivre, le zinc et congénères. Je me suis limité aux réactions développées par l'acide sulfurique et par l'acide phosphorique : ce sont là deux cas caractéristiques.

Soit, d'abord, le sulfate de magnésie ; comparons les actions de la soude et de l'ammoniaque sur ce sel, en commençant par la soude.

SO⁴Mg(1^{eq} = 2¹¹⁴) + NaO(1^{eq} = 2¹¹⁴) à 11°. — Dans les premiers moments du mélange, il se dégage + 0^{cal},09 ; mais le dégagement de chaleur se poursuit en se ralentissant de plus en plus. Après dix minutes, on a trouvé + 0^{cal},57. Ces dégagements successifs tiennent à deux causes : d'une part, le précipité formé n'est pas de la magnésie pure, mais il renferme quelque dose de sel basique,

susceptible de donner à la longue une décomposition plus complète; d'autre part, la cohésion du précipité, peut-être aussi son hydratation, se modifient peu à peu. Le thermomètre donne la résultante de ces changements progressifs.

D'après ces données, l'action de l'ammoniaque sur le sulfate de magnésie, si elle produisait l'échange pur et simple des bases, devrait donner lieu à une absorption de $-1^{\text{cal}},5$, en adoptant le premier des nombres ci-dessus. Or, d'après l'expérience directe, j'ai trouvé

$\text{SO}^{\text{Mg}}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}) + \text{AzH}^3(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$, à 11° $-0^{\text{cal}},12$

Il y a précipitation partielle, avec formation de sels doubles basiques et oxydes doubles, les uns solubles, les autres insolubles. Le nombre observé, comparé à l'évaluation précédente, montre que la formation de ces sels et oxydes complexes dégage $+1^{\text{cal}},4$, chiffre relativement considérable, et qui rend compte du changement survenu dans la nature des phénomènes.

Il est facile de donner à ceux-ci plus de netteté en ajoutant au système du chlorhydrate d'ammoniaque, de façon à permettre à la magnésie de se saturer, en totalité, en formant des sels doubles solubles, ainsi que le savent tous les analystes. Voici les phénomènes thermiques correspondants :

$\text{SO}^{\text{Mg}}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}) + \text{AzH}^3, \text{HCl}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$, à 11° dégage $+0,16^{\text{cal}}$ }
 On ajoute alors : $\text{AzH}^3(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$ $+0,13$ } $+0,29^{\text{cal}}$

On voit ici que l'ammoniaque, au lieu de déplacer la magnésie, forme, au contraire, avec elle un oxyde complexe, qui s'associe aux acides mis en présence avec un dégagement de chaleur supérieur de $+0^{\text{cal}},29$ à la somme des chaleurs dégagées par ces mêmes acides, mis séparément en présence de ces deux bases.

On a contrôlé ces résultats par une autre voie, en faisant agir la soude et l'ammoniaque successivement sur le sulfate magnésien, avec ou sans le concours du chlorhydrate d'ammoniaque.

Citons seulement les expériences faites avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

Employons 1 équivalent de ce sel :

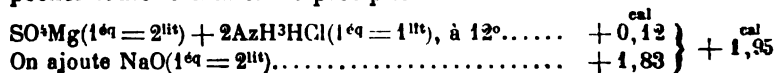
$\text{SO}^{\text{Mg}}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}) + \text{AzH}^3\text{HCl}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$ $+0,12^{\text{cal}}$ }
 On ajoute $\text{NaO}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$, à 11° $+1,70$ } $+1,82^{\text{cal}}$

Il subsiste un précipité, peu abondant d'ailleurs.

Le chiffre observé surpasse celui qui répondrait au déplacement simple de l'ammoniaque dans le chlorhydrate par la soude ($+1^{\text{cal}},3$); lequel est le même, en principe, que ce déplacement ait

lieu directement, ou bien en deux phases : la magnésie étant déplacée d'abord par la soude et puis agissant sur le sel ammoniac. Il ne s'agit donc pas d'un déplacement aussi simple dans la réaction réelle, et les chiffres observés fournissent une nouvelle preuve de l'énergie spéciale mise en jeu par la combinaison de l'ammoniaque avec la magnésie.

Le résultat est plus net encore en doublant la dose du chlorhydrate d'ammoniaque, de façon à rendre possible la formation du chlorure double de magnésium et d'ammonium et, par suite, à empêcher toute formation de précipité.



La liqueur demeure parfaitement claire.

Ici encore, l'observation donne un excès de $+ 0^{\text{cal}}, 6$ sur la chaleur répondant à la simple décomposition du sel ammoniac pur par la soude; cet excès représente la chaleur de formation du chlorhydrate (ou du sulfate) de la base complexe ammoniaco-magnésienne; car les solutions aqueuses des divers sulfates ou chlorures neutres des bases simples employées ici ne donnent lieu par leur mélange qu'à des phénomènes thermiques insignifiants.

L'ensemble de ces observations concourt à définir l'action de l'ammoniaque sur les sels magnésiens; il précise les conditions analytiques qui permettent la séparation de la magnésie avec les autres sels alcalino-terreux. Il montre alors que la base complexe ammoniaco-magnésienne dégage, en s'unissant soit à l'acide sulfurique, soit à l'acide chlorhydrique, une quantité de chaleur supérieure de $+ 1^{\text{cal}}, 8$ environ à l'ammoniaque pure, de $+ 0^{\text{cal}}, 3$ à la magnésie pure, et fort voisine de la chaleur dégagée par la potasse et par la soude.

L'association d'un oxyde métallique avec l'ammoniaque donne lieu à la formation d'un alcali complexe, analogue aux oxydes de tétraméthylammonium et doué d'une énergie comparable à celle des alcalis les plus puissants.

N° 70. — Contributions à l'histoire de la décomposition des amides par l'eau et les acides étendus; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

Les principes azotés contenus dans les êtres vivants et dans les terres végétales sont, pour la plupart, de la catégorie des amides; c'est-à-dire qu'ils résultent de l'union de l'ammoniaque avec certains corps oxygénés, union accompagnée par l'élimination des éléments de l'eau. Réciproquement, la fixation des éléments de

l'eau régénère l'ammoniaque avec une facilité très inégale d'ailleurs. Cette régénération est surtout facile en présence des bases, lorsque le corps oxygéné est un acide, auquel cas les bases minérales puissantes l'accélèrent, en vertu de l'énergie complémentaire représentée par la chaleur mise en jeu dans l'union de ces bases avec l'acide correspondant : c'est ce que l'on appelait autrefois affinité prédisposante. La reproduction de l'ammoniaque n'est pas moins facilitée, dans la plupart des cas, par la présence des acides énergiques et de l'énergie mise en jeu par leur combinaison avec l'ammoniaque. Ainsi, le cyanate de potasse, composé assez stable en présence des alcalis étendus, se détruit immédiatement, même à froid, en présence de l'acide chlorhydrique étendu, avec production de chlorhydrate d'ammoniaque et d'acide carbonique; réaction accompagnée par un dégagement de $+ 28^{\text{cal}},8$, d'après les expériences de l'un de nous. L'acide chlorhydrique, concentré à la vérité, détruit également à froid l'acide cyanhydrique, en produisant du sel ammoniac et en dégageant $+ 11^{\text{cal}},15$.

On voit, par ces faits, combien il serait périlleux de recourir à l'emploi de l'acide chlorhydrique, même étendu, pour doser exactement l'ammoniaque préexistante dans les liqueurs renfermant de tels composés amidés. Nous avons cru utile d'entreprendre des expériences spéciales pour mieux définir, à cet égard, le degré de stabilité de quelques amides typiques qui jouent un rôle essentiel dans les tissus des êtres organisés, tels que l'urée, l'asparagine, l'oxamide, l'aspartique et autres, de l'ordre de ceux sur lesquels M. Boussingault avait déjà étudié autrefois l'action des alcalis.

URÉE. — D'après nos expériences :

L'acide chlorhydrique étendu décompose sensiblement, même à froid, l'urée. Après vingt-quatre heures de contact à froid, près de 4 0/0 d'urée sont déjà décomposés par un acide à 3 0/0. Avec un acide 20 fois aussi étendu, l'action était déjà sensible au bout de ce temps, quoique bien plus faible.

La *magnésie* à 100° décompose l'urée très notablement : plus de 2 centièmes par heure d'ébullition, l'action initiale étant à peu près proportionnelle au temps. On ne pourrait donc pas se servir avec sécurité de la magnésie pour distinguer des traces de sels ammoniacaux en présence de l'urée.

Eau pure. — Enfin la réaction exercée à froid est due à l'acide et non à l'eau. En effet, celle-ci ne décompose pas sensiblement l'urée dans l'espace de cinq jours, d'après nos essais. A 100° , au contraire, l'eau seule agit déjà sur la solution d'urée. (1^{re}, 0293 ont fourni par simple distillation, en 1 heure et demie : azote am-

moniacal 0^{sr},0264, soit 5,6 centièmes de l'azote total, chiffre inférieur d'un tiers à la décomposition produite par la magnésie (1). La décomposition de l'urée par l'eau, à une haute température, est bien connue des chimistes : M. Bunsen en a même fait la base d'un procédé de dosage. Mais nous ne croyons pas que l'on ait publié d'expériences relatives à la décomposition de l'urée provoquée à froid par les acides étendus.

Soude. — Nous avons cru utile de comparer l'action décomposante des acides avec celle des alcalis étendus sur l'urée.

0^{sr},5146 d'urée, dissous dans 50 centimètres cubes d'eau avec 6 grammes de soude (NaO) et placée dans un appareil clos, au voisinage d'une dose connue d'acide sulfurique titré, ont fourni après deux jours : Az ammoniacal 0^{sr},00023; après quatre jours 0,00043; après sept jours 0^{sr},00093; nombres à peu près proportionnels au temps. Ils sont notablement plus faibles que le chiffre obtenu avec l'acide chlorhydrique à 3 centièmes, à froid, en vingt-quatre heures (0^{sr},009).

On voit par là que la soude étendue n'agit que très lentement sur l'urée; tandis que l'action de l'acide chlorhydrique étendu, de titre équivalent, est bien plus marquée.

ASPARAGINE C⁶H⁸Az²O⁶, H²O². — *Acides.* — 0^{sr},5259 d'asparagine ont été dissous à froid dans 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu (5^{sr} HCl). Après vingt-quatre heures, on a porté à 1 litre, neutralisé par la magnésie, ajouté un excès de cette base et distillé dans l'appareil Schlœsing. Le dosage donne, après une demi-heure d'ébullition : azote ammoniacal, 0^{sr},0047; après la seconde demi-heure, 0^{sr},0010. Si l'on admet le second chiffre comme représentant l'action propre de la magnésie, on voit que l'acide avait produit à froid 0^{sr},0037 d'azote ammoniacal : soit 2 0/0 de l'azote total, ou mieux 4 0/0 de l'azote répondant au dédoublement normal en acide aspartique et ammoniaque. Cinq heures de contact à froid ont suffi pour produire 0^{sr},0007, action qui a été trouvée proportionnelle au temps. Avec un acide dix fois aussi étendu, en vingt-quatre heures, à froid, un centième du dédoublement normal était déjà produit.

Magnésie. — L'action propre de la magnésie à l'ébullition sur l'asparagine a déjà été observée par M. Boussingault : nous avons fait une expérience comparative pour la préciser. Dans les conditions de nos essais, 0^{sr},5179 d'asparagine et 2 grammes de magnésie,

(1) Les alcalis résultant de l'attaque du verre peuvent intervenir pour une faible dose dans ce chiffre.

etc., ont donné par demi-heure d'ébullition 0^{re},0014 d'azote ammoniacal; soit 2 0/0 du dédoublement normal.

Eau pure. — L'eau seule agit déjà à 100°, mais plus faiblement. On a obtenu en distillant par demi-heure : azote ammoniacal, 0^{re},00023, soit 3 millièmes de la réaction normale; l'action a été trouvée proportionnelle au temps.

Comparons encore l'action de la soude à froid sur l'asparagine, avec celle de l'acide chlorhydrique. 0,500 d'asparagine, 50 centimètres cubes d'eau et 6 grammes de soude (NaO), en contact pendant vingt-quatre heures, ont dégagé 0,0257 d'azote ammoniacal; soit près du tiers de l'azote total 0,5175 d'asparagine. Après cinq jours : 0,0482 soit la moitié de l'azote : c'est-à-dire à peu près tout l'azote éliminable sous forme d'ammoniaque dans la réaction normale. Ces nombres montrent que l'asparagine perd à froid cette portion d'azote sous l'influence des alcalis, plus aisément que l'urée. La magnésie agit bien plus faiblement. On remarquera que l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur l'asparagine à froid est bien moins prononcée (0,0037 en vingt-quatre heures, au lieu de 0,0257) que celle de la soude étendue; tandis que l'urée a donné lieu à une observation opposée.

OXAMIDE. — L'insolubilité de ce composé modifie profondément les conditions du contact : de là l'intérêt des expériences dont il a été l'objet.

Acide. — Avec l'acide chlorhydrique au dixième, on a broyé l'oxamide à froid, dans un mortier, pendant deux heures, puis filtré et dosé l'ammoniaque dans la liqueur par la magnésie, ce qui a fourni 7 millièmes de l'azote total : décomposition très sensible, si l'on remarque la courte durée et l'imperfection du contact de l'acide.

Magnésie. — L'oxamide est décomposé assez vite par cet alcali; une demi-heure d'ébullition a fourni, sous forme d'ammoniaque, 6,3 centièmes de l'azote total; la seconde demi-heure, 3,4 centièmes, ralentissement attribuable aux deux phases connues de la transformation : l'oxamide donnant d'abord de l'ammoniaque et de l'oxamate de magnésie, décomposable à son tour, mais plus lentement. L'existence réelle de cette étape a été mise en évidence dans les expériences thermiques de l'un de nous sur l'éther oxalique et l'ammoniaque. (*Annales de Chimie*, 5^e série, IX, 348.)

C'est ici le lieu d'observer que les sels ammoniacaux eux-mêmes sont décomposés ou dissociés en présence de l'eau, avec mise en liberté d'ammoniaque. Nous avons exposé récemment des expériences détaillées à cet égard, qui établissent combien la décom-

position du bicarbonate d'ammoniaque, même à froid, est facile et étendue. Nous rappellerons la décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque lui-même, objet de l'étude antérieure de plusieurs expérimentateurs.

Voici un chiffre nouveau, observé dans les conditions de nos études : 1,032 de sel ammoniac, dissous dans 1 litre d'eau pure, ont été portés à l'ébullition pendant une heure et demie dans l'appareil de Schloësing.

On a dosé l'acide chlorhydrique libre demeuré dans le ballon sur 0^{sr}, 0016 ; chiffre évidemment trop faible, une partie de l'acide ayant été distillée en même temps que l'ammoniaque, et une partie ayant été saturée par les alcalis dissous. En tout cas, la décomposition des sels ammoniacaux par l'eau doit entrer en compte dans les études analytiques des matières organiques complexes susceptibles de fournir de petites quantités d'ammoniaque lorsqu'on les distille avec l'eau.

Les expériences précédentes ont été exécutées avec des amides simples, susceptibles de régénérer un acide et de l'ammoniaque, tant par l'action de l'eau pure que par celle des acides ou des alcalis minéraux étendus.

L'action des acides, en particulier, varie d'intensité selon la nature de l'amide. Elle est presque instantanée avec le cyanate de potasse ; plus lente mais très marquée avec l'urée ; notable encore avec l'asparagine et l'oxamide.

Cette proportionnalité s'applique, bien entendu, aux petites variations ; c'est-à-dire qu'elle représente l'équation différentielle de la vitesse du phénomène, conformément à la théorie de M. Berthelot, exposée il y a une vingtaine d'années et devenue aujourd'hui classique.

L'action croît rapidement avec la température.

Elle croît aussi avec la concentration : non pas tant en raison de la variation de l'énergie chimique (1) qui préside au phénomène, qu'en raison de la multiplication, dans un temps donné, du nombre des contacts entre la molécule de l'amide et celle de l'acide, contacts opérés par suite des mouvements intestins du liquide.

L'action décomposante que l'acide chlorhydrique étendu exerce ainsi à froid sur les amides est comparable à celle que les alcalis puissants exercent de leur côté ; mais elle n'est pas semblable, cet acide dédoublant certains amides, tels que l'acide cyanique et

(1) On parle seulement ici des acides dilués à un degré tel que, la formation de leurs hydrates soit complète ; sinon il faudrait tenir compte de l'excès d'énergie répondant à ce second phénomène.

même l'urée, bien plus rapidement que ne le fait la potasse ou la soude, à dose équivalente, et dans les mêmes conditions de température et de concentration. Au contraire d'autres amides, tels que l'asparagine, sont dédoublés plus aisément par la soude que par l'acide chlorhydrique.

Si l'on opérait, non plus avec les amides dérivés directement des sels ammoniacaux, mais avec les amines-alcools, dérivés des alcools, ou des acides-alcools, ou bien encore avec les amides complexes dérivés des amines précédentes, les résultats seraient d'une autre nature. En effet, les amines régénèrent l'ammoniaque bien plus difficilement, et le dédoublement des amides complexes régénère souvent des amines peu ou point volatiles, que la distillation avec la magnésie ne permet pas de doser.

L'acide chlorhydrique, d'ailleurs, tend spécialement à régénérer les amines, en raison de leur fonction alcaline; tandis que les bases minérales tendent à mettre en jeu la fonction acide des générateurs dans le cas des fonctions multiples, telles que celle des amines dérivées des leucines, les acides normaux, comme les alcalis, peuvent tendre ainsi à régénérer le même corps oxygéné, indépendamment de l'action propre de l'acide minéral pour reproduire l'ammoniaque. On voit comment la théorie explique la nature variable des énergies mises en jeu dans ces réactions.

Acide aspartique. — Ce principe est un acide-alcali, c'est-à-dire une malamine, dérivée de la fonction alcoolique de l'acide malique. Il se comporte tout autrement que l'asparagine, son amide normal. L'acide aspartique purifié, bouilli avec l'eau pendant une heure, n'a pas fourni d'ammoniaque. Avec la magnésie, pas davantage. L'acide chlorhydrique étendu, détermine une régénération d'ammoniaque très lente, telle que 1 millième, après quatre heures de contact à froid.

Acide urique. — Cet acide, qui n'est pas non plus un simple amide ammoniacal, n'a pas fourni d'ammoniaque par ébullition avec la magnésie pendant une heure. Au contraire, l'acide urique ayant été broyé pendant deux heures à froid avec l'acide chlorhydrique au dixième, la liqueur filtrée, puis distillée avec de l'eau et de la magnésie en excès, a donné un peu d'ammoniaque, répondant à 1 centième de l'azote total.

Les résultats sont plus compliqués avec les amides mixtes, dérivés à la fois de l'ammoniaque et d'amines alcooliques. Nous en avons présenté un exemple avec l'asparagine, dérivé ammoniacal de la malamine. On pourrait en fournir bien d'autres, surtout avec l'albumine et les principes congénères, principes scindables par

hydratation sous l'influence des acides aussi bien que des alcalis, en ammoniacque et amines diverses, leucines et leucéines, d'après les grands travaux de M. Schutzenberger. Nous allons signaler au lecteur certains faits qui manifestent une constitution analogue et une altérabilité du même ordre, par les acides comme par les alcalis, dans les principes azotés constitutifs de la terre végétale.

**N° 74. — Sur les principes azotés de la terre végétale ;
par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.**

La terre végétale renferme une dose notable d'azote (1 à 2 millièmes suivant les sols), source essentielle de cet élément dans le développement des plantes. Il y existe surtout sous la forme de principes quaternaires hydroxycarbonés, insolubles, dont la constitution chimique est presque inconnue. Nous en avons entrepris l'étude et nous avons constaté une frappante analogie entre leurs propriétés chimiques et celles des albuminoïdes. Voici nos premiers essais.

On a pris, dans les terrains de la station de chimie végétale de Meudon, de la terre débarrassée de plantes : on l'a séchée à l'air pendant quarante-huit heures, passée au tamis de 0^m,001 ; on en a pris des poids compris entre 200 et 300 grammes. Puis, on l'a délayée dans un ballon avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique, à diverses concentrations et pendant des temps divers. Cela fait, on décante la liqueur claire sur un filtre ; on lave par décantation, etc. ; le volume total étant de 1200 à 1400 centimètres cubes, on neutralise exactement par la potasse ; puis on rend la liqueur aussitôt très légèrement acide ; on y ajoute de 2 à 4 grammes de magnésie récemment calcinée, et l'on procède au dosage de l'ammoniaque dans l'appareil Schlœsing, et en suivant le procédé de ce savant. Après épuisement de l'ammoniaque, on neutralise le contenu du ballon par l'acide sulfurique, on l'évapore à sec au bain-marie, et l'on y dose l'azote au rouge par la chaux sodée ; c'est l'azote amidé soluble. Voici les résultats obtenus, rapportés à 1 kilogramme de terre sèche :

Terre initiale, eau.....	137 ^{gr}
Azote total.....	1,745
Azote des nitrates.....	0,0035

Azote ammoniacal.	Azote amidé soluble.
----------------------	-------------------------

I. — 500^{gr} de terre, 1^{re} d'eau.

Après 18 heures de contact à froid avec l'eau pure,	gr	gr
liqueur traitée à l'ébullition par MgO.....	0,0017	0,0083

Azote
ammoniacal. Azote amidé
soluble.

II. — 200^{gr} de terre, 400^{gr} d'eau, 10^{cc} d'acide (HCl = 3^{cc}, 5).

	gr	gr
Contact de 18 heures à froid, liqueur traitée comme ci-dessus par MgO.....	0,0048	0,02775
Contact de 5 jours à froid, etc.....	0,00875	0,03025
Contact au bain-marie, vers 100°, pendant 2 heures, puis, filtration, etc.....	0,0488	0,1236

III. — 200^{gr} de terre, 400^{gr} d'eau, 50^{cc} d'acide (HCl = 17^{cc}).

Contact de 18 heures à froid, etc.....	0,0144	0,0606
Contact de 5 jours à froid, etc.....	0,0214	0,0905
Bain-marie de 2 heures, etc.....	0,1010	0,3569

IV. — 200^{gr} de terre, 400^{gr} d'eau, 100^{cc} d'acide (HCl = 35^{cc}).

Contact de 18 heures à froid, etc.....	0,0149	0,0686
Contact de 5 jours à froid, etc.....	0,0304	0,0965
Bain-marie de 2 heures, etc.....	0,1241	0,4303

Il résulte de ces expériences que la dose d'ammoniaque fournie par la terre croît avec la dose d'acide chlorhydrique employée à froid. A partir des doses faibles de cet acide, elle croît également, pour une même dose d'acide, avec la durée du contact ; elle croît enfin avec la température. Ce sont précisément les mêmes actions signalées plus haut pour l'urée, l'asparagine, l'oxamide, en un mot pour les amides proprement dits.

En même temps que la dose d'ammoniaque déplaçable par la magnésie augmente, la proportion des principes amidés solubles augmente parallèlement, jusqu'à contenir dans les cas extrêmes un tiers environ de l'azote total. Le rapport de l'azote amidé à l'azote ammoniacal était à peu près quintuple après dix-huit heures de contact à froid avec l'acide ; 3 fois et demie aussi fort après cinq jours ; triple après deux heures vers 100°. Ces chiffres établissent que l'altérabilité des principes amidés de la terre par l'acide croît avec la durée du contact et la température.

Les principes rendus solubles par l'acide chlorhydrique se composent de deux groupes : les uns qui demeurent dissous lors de la neutralisation de l'acide, les autres qui se précipitent (avec la chaux, l'alumine et l'oxyde de fer). Dans un essai spécial fait à froid en présence de l'acide au trentième (18 heures), nous avons obtenu, pour l'azote contenu dans ces deux groupes, les valeurs : 0^{gr},023 et 0^{gr},017 respectivement par kilo. La somme est intermédiaire entre II et III.

Les faits observés montrent que l'ammoniaque fournie par la

terre qui a servi à nos expériences résulte presque en totalité de certains dédoublements opérés sous l'influence de l'acide chlorhydrique, aux dépens des principes azotés solubles et insolubles, contenus dans la terre végétale; principes comparables, par leur constitution complexe, aux amides mixtes et aux composés albuminoïdes. Les alcalis à froid, l'eau même à 100°, opèrent avec une vitesse plus ou moins considérable des dédoublements analogues, aux dépens des mêmes principes azotés de la terre végétale. Les traces d'ammoniaque qu'elle exhale continuellement leur sont également attribuables. Ajoutons enfin que l'eau de pluie contient, à côté de l'ammoniaque et des nitrates, certains principes amidés, tant solubles qu'insolubles, principes dont l'origine est attribuable aux poussières de l'atmosphère et qui renfermaient dans certaines de nos analyses jusqu'à trois fois autant d'azote que celui de l'ammoniaque et des nitrates réunis.

Ce sont là des circonstances dont il importera désormais de tenir compte, soit dans les analyses, soit dans l'étude des conditions de la fertilité du sol.

N° 72. — Recherches sur la tension du bicarbonate d'ammoniaque sec; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

La tension de l'ammoniaque dans l'air, le sol, les eaux naturelles et ses échanges entre ces divers milieux doivent-ils être assimilés à la tension de cet alcali libre, dissous dans l'eau pure et à sa diffusion entre une atmosphère inerte et des solutions purement aqueuses? C'est là un problème fort important, à la solution duquel nous nous sommes proposé d'apporter quelques documents nouveaux. Le problème est complexe; en effet, l'ammoniaque n'existe qu'en quantités presque infinitésimales dans ces milieux et elle s'y trouve partout en présence d'autres composés auxquels elle est susceptible de se combiner pour former des combinaisons diversement stables, sels ammoniacaux et amides, plus ou moins faciles à dédoubler par l'eau et par les alcalis, tant libres que carbonatés. Parmi ces composés qui s'unissent à l'ammoniaque, le plus universellement répandu est l'acide carbonique, partout présent dans l'eau, dans le sol et dans l'air, et présent en doses incomparablement supérieures à celles de l'ammoniaque. Dans la nature, l'ammoniaque doit donc tendre à être saturée par l'acide carbonique et à former du bicarbonate, autant du moins que le permettent les lois de la dissociation et de la décomposition de ce dernier sel, en présence soit d'une atmosphère gazeuse presque illimitée, soit d'une masse d'eau très considérable; c'est à ces lois que la diffu-

sion de l'ammoniaque ainsi que ses échanges sont subordonnés.

Nous allons exposer les expériences que nous avons faites pour tâcher de la définir : tant avec le sel sec qu'avec le sel dissous.

L'union de l'acide carbonique et de l'ammoniaque donne lieu à des composés ou à des équilibres fort différents, suivant qu'elle a lieu entre les deux gaz secs, ou bien en présence de l'eau.

En présence de l'eau et d'un excès d'acide carbonique, le seul composé cristallisé qui prenne naissance est le bicarbonate d'ammoniaque ($\text{C}^2\text{O}^4, \text{AzH}^3, \text{H}^2\text{O}^2$) formé d'acide, d'alcali et d'eau ; composé relativement assez stable et comparable aux bicarbonates alcalins, ainsi qu'il résulte des expériences thermiques, publiées par l'un de nous (1).

En opérant sur ce composé très pur et exempt de toute trace d'eau interposée, nous n'avons pas pu observer une tension de dissociation sensible dans le vide barométrique ; elle était presque inappréciable par volatilisation dans un courant d'air sec.

Nous avons également opéré dans des tubes barométriques, en plaçant les cristaux en présence des trois gaz suivants : air, acide carbonique, gaz ammoniac, tous trois parfaitement secs et pris sous une pression de deux tiers d'atmosphère. Il n'y a pas eu d'accroissement de tension sensible, même après plusieurs jours, avec l'air et l'acide carbonique. Avec le gaz ammoniac, il y a eu même une diminution de tension de 2 millimètres environ, que nous attribuons à quelques traces d'humidité, dont la présence dans les cristaux ne peut guère absolument être évitée.

Pour constater ces résultats, les précautions les plus minutieuses sont indispensables. Dans nos premiers essais, le mercure et la cuve n'ayant pas été desséchés spécialement, nous avons observé des tensions notables et très diverses, telles que : 4 millimètres ; 7 millimètres à 19° ; 36 millimètres à 18° ; etc. ; les tensions limites ne s'établissent d'ailleurs que peu à peu en quelques heures et même en un jour ; ce qui montre qu'il s'agit, non d'air interposé, mais d'une réaction progressive. Avec de gros cristaux, susceptibles de renfermer de l'eau interposée, nous avons, également observé des tensions, progressivement accrues jusqu'à 34 millimètres. Ces variations sont dues à la présence de traces d'eau ; ce que l'on peut manifester d'une façon plus directe, en introduisant quelques gouttes d'eau, dans le tube barométrique.

Mais, si l'acide carbonique et le gaz ammoniac n'entraînent pas

(1) En 1873. Voir *Essai de mécanique chimique*, t. 2, p. 229 à 246 et spécialement p. 232.

de bicarbonate, il en est autrement de l'eau, troisième composant du sel. 5 grammes de ce sel ayant été placés dans un cristalliseur fermé, au-dessus d'un vase à fond plat contenant 10 centimètres cubes d'eau pure, la vapeur de celle-ci a réagi et l'on a trouvé dans l'eau, au bout de vingt-quatre heures, 0,1692 d'ammoniaque : soit 15,7 centièmes de la quantité totale.

Une seconde expérience analogue a fourni, après deux jours, 23,1 de l'ammoniaque du sel.

Une troisième expérience, après trois jours, 31,2.

Une quatrième expérience, après cinq jours, 39,2.

Le bicarbonate solide diminue d'ailleurs de poids, sans changer de constitution, ni tomber en déliquescence. Ainsi l'acide carbonique et l'ammoniaque, formés aux dépens du sel attaqué par la vapeur d'eau, se répandent dans l'atmosphère limitée du cristalliseur et se dissolvent en partie dans l'eau, pour y reconstituer un carbonate. Mais le transport des trois composants du sel : acide carbonique, ammoniaque et eau, n'a pas lieu en proportion équivalente, simultanément du moins ; il se fait, d'ailleurs, suivant des lois toutes différentes de celles qui répondraient au simple échange de l'ammoniaque entre sa solution aqueuse et l'eau pure. Nous le montrerons bientôt par d'autres expériences, où nous étudierons plus en détail cette influence de l'eau.

En résumé, le rôle des trois composants du sel ammoniacal n'est pas le même dans sa dissociation, le gaz carbonique et le gaz ammoniac n'ayant pas une influence sensible par la tension du bicarbonate, à la température ordinaire ; tandis que l'eau en détermine la décomposition, indépendamment des lois de la dissociation proprement dite du sel, et probablement en raison de ses combinaisons particulières avec le sel ou avec ses composants.

N° 73. — Recherches sur la décomposition du bicarbonate d'ammoniaque par l'eau et sur la diffusion de ses composants à travers l'atmosphère ; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

Dans la nature, c'est en général en présence de l'eau que l'ammoniaque et l'acide carbonique peuvent réagir, au sein des terres, des eaux, de l'atmosphère. Il est donc nécessaire d'étudier séparément la tension du bicarbonate d'ammoniaque sec, ce que nous venons de faire, et la décomposition du bicarbonate d'ammoniaque par l'eau, ainsi que la diffusion de ses composants en présence de ce menstrue.

Nous avons employé deux dissolutions distinctes, l'une presque saturée, l'autre huit fois plus étendue. La dissolution concentrée

avait été formée avec de l'eau et environ 124 grammes de sel cristallisé, le tout formant 1 litre ; mais elle avait perdu rapidement au contact de l'atmosphère un douzième environ de son acide carbonique. Par suite, 25 centimètres cubes de la liqueur contenaient, d'après dosage :

CO_2	1 ^{er} ,591
AzH^3	0,665
R = rapport équivalent	1,85

Ces 25 centimètres cubes ont été placés dans un vase à fond plat, de surface égale à 70 centimètres carrés, déposé dans un cristallisateur clos, au-dessus d'une capsule contenant 25 centimètres cubes d'eau distillée. Le volume d'air contenu dans le cristallisateur était égal à 722 centimètres cubes environ. On a disposé trois systèmes pareils, simultanément, vers 18° à 20°.

Après deux jours, un cinquième de l'ammoniaque seulement avait passé d'un vase à l'autre ; après cinq jours, un tiers. L'acide carbonique au début passe en proportion plus forte que l'ammoniaque, et la liqueur absorbante renferme d'abord les deux gaz dans la proportion du bicarbonate : nous retrouverons le même fait avec la liqueur étendue. Il paraît donc que l'eau pure, mise en présence d'une atmosphère renfermant de petites quantités d'ammoniaque et une dose relativement plus forte d'acide carbonique tend à reformer de préférence du bicarbonate ; ce qui paraît explicable par la tension beaucoup plus forte que l'acide carbonique conserve dans l'atmosphère, en raison de sa moindre solubilité.

Examinons la répartition des deux gaz séparément, entre l'eau et l'atmosphère ambiante. Le rapport des volumes d'eau et d'air était 1 : 14,6 sensiblement. Si l'acide carbonique total avait été réparti entre ces deux espaces suivant la loi de Dalton, il n'aurait dû en rester qu'un seizième environ dans les liqueurs ; tandis qu'en fait, celles-ci en ont retenu, même après huit jours, les huit neuvièmes, un neuvième seulement ayant passé dans l'atmosphère limitée qui les entourait. De même pour l'ammoniaque et l'eau pure : étant donnés les volumes employés et la solubilité normale du gaz ammoniac, l'atmosphère ambiante des vases aurait dû prendre environ la quarante-cinquième partie de ce gaz, soit 0^{er},014 environ ; tandis que la dose observée après cinq jours, ou huit jours, ne s'est pas élevée au delà de 0^{er},002 à 0^{er},003.

Il résulte de ces déterminations, que l'on ne saurait appliquer à la diffusion de l'ammoniaque, passant de l'eau à l'air, en présence d'un excès d'acide carbonique, les calculs fondés sur les échanges

gazeux qui se produiraient en l'absence de tout corps capable de s'unir à l'ammoniaque. L'équilibre développé en présence de l'acide carbonique tend à laisser dans l'eau une dose relative d'ammoniaque beaucoup plus considérable que ces calculs ne le supposent.

La vitesse de la diffusion de l'ammoniaque pure est également très différente de celle de l'ammoniaque associée à l'acide carbonique. Pour nous en rendre compte, nous avons opéré comparativement, dans des systèmes analogues au précédent :

L'espace vide était de 728 centimètres cubes environ.

Voici les résultats obtenus au bout de vingt heures, à une température voisine de 18 à 20°. On a dosé seulement l'ammoniaque.

I. — *Solution concentrée de bicarbonate d'ammoniaque.*

(Durée de l'expérience, 20 heures.)

	Premier vase.	Deuxième vase.	Atmosphère.
État initial : AzH^3	0,658	0,00	0,0
Expérience de l'eau, 25°	0,625	0,033	Négligeable
Expérience de l'acide titré, 25°	0,609	0,048	"

II. — *Solution d'ammoniaque pure du titre voisin.*

(Durée de l'expérience, 20 heures.)

	Premier vase.	Deuxième vase.	Atmosphère.
État initial : AzH^3	0,627	0,0	0,0
Expérience de l'eau, 25°	0,309	0,306	0,012
Expérience de l'acide titré, 25°	0,011	0,817	Négligeable

En vingt heures, la répartition de l'ammoniaque pure entre les deux vases d'eau était sensiblement uniforme, et la dose diffusée dans l'atmosphère, conforme aux lois de la solubilité. Au contraire, dans le même temps, un vingtième seulement de l'ammoniaque avait passé de la solution de bicarbonate dans l'eau pure; l'atmosphère n'en retenait que des traces. L'acide carbonique passe en dose relativement plus forte dans la solution la plus diluée.

Enfin, les expériences faites en présence de l'acide sulfurique titré montrent que cet acide exerce une influence toute différente sur une solution de bicarbonate et sur une solution aqueuse d'ammoniaque pure.

Cette dernière ne retenait plus qu'un centième et demi d'alcali, au bout de vingt heures; l'absorption de l'ammoniaque par un acide fixe, qui en anéantit la tension, accélérant la diffusion de cet alcali.

Au contraire, la solution de bicarbonate a cédé à l'acide sulfurique à peine plus d'ammoniaque qu'à l'eau pure : ce qui est une nouvelle

preuve de la faible tension de cet alcali en présence d'un excès d'acide carbonique gazeux. Avec des solutions plus étendues, cette différence s'efface encore plus complètement. Ce sont là, d'ailleurs, les conditions normales des échanges naturels entre l'air et les eaux naturelles.

Les résultats obtenus avec une solution étendue de bicarbonate d'ammoniaque, soumise à des épreuves analogues, suivant les mêmes rapports de volumes, toujours vers 18 à 20°, ont été conformes aux précédents.

Le sel ammoniacal n'était pas encore réparti uniformément entre les 2 volumes d'eau, même après sept jours. Le transport apparent a eu lieu de même, dans des proportions voisines du bicarbonate au début, pour la liqueur la plus étendue; les liqueurs réunies ont retenu les quatre cinquièmes de l'acide carbonique, au lieu d'en abandonner la majeure partie à l'atmosphère du vase; et elles ont gardé la quasi-totalité de l'ammoniaque, etc., au lieu d'en céder une fraction notable à cette atmosphère.

Enfin, au bout de vingt heures, la solution de bicarbonate avait cédé à l'eau un huitième seulement de son ammoniaque, et sensiblement la même dose relative à l'acide sulfurique, ce qui est caractéristique. Au contraire, la solution d'ammoniaque pure de même titre avait partagé également avec l'eau son alcali et en avait cédé à l'acide sulfurique la majeure partie.

Tous ces faits concourent à établir qu'en présence d'un excès d'acide carbonique le transport de l'ammoniaque, à travers l'atmosphère et jusqu'à une liqueur aqueuse, se fait suivant des lois toutes différentes de celles du transport de l'ammoniaque en présence d'un gaz inerte. Tandis que ce dernier est réglé par la tension des dissolutions aqueuses d'ammoniaque, au contraire le transport en présence de l'acide carbonique ne dépend pas, pour sa portion principale du moins, de la tension de l'ammoniaque totale du sel, assimilée à celle de cet alcali pur; mais elle dépend surtout de la tension comparative de l'acide carbonique dans les liqueurs et dans l'atmosphère qui le retient. En un mot, c'est la diffusion de l'acide carbonique qui règle le transport de l'ammoniaque. Ce sont là des données capitales pour l'étude, même purement physique, et indépendamment de la végétation, de la circulation des gaz entre le sol, les eaux, et l'air atmosphérique.

N° 74. — Recherches sur les phosphates; par M. BERTHELOT.

En poursuivant l'étude des équilibres entre l'ammoniaque et la magnésie, vis-à-vis de l'acide phosphorique, j'ai été conduit à

reprendre l'examen des phosphates, sels des plus intéressants pour la mécanique chimique, à cause de la polybasicité de l'acide phosphorique et du caractère dissemblable que présentent les trois degrés successifs de sa saturation par les bases : qu'il me soit permis de rappeler à cet égard les recherches faites en commun avec M. Louguinine (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. 9, p. 23, 1876), la vérification de cette triple limite de saturation par les réactions des matières colorantes, d'après M. Joly et M. Engel, et la théorie thermique que j'en ai donnée (même recueil, 6^e série, t. 9, p. 506). Voici de nouvelles observations relatives aux doubles décompositions, lesquelles manifestent dans les phosphates tribasiques insolubles l'existence de deux états distincts, l'un colloïdal, amorphe, instable, répondant à la constitution multiple des phosphates solubles; l'autre cristallisé, stable, dans lequel les trois équivalents basiques semblent au contraire jouer le même rôle. Je commencerai par l'action du chlorhydrate d'ammoniaque, qui met en évidence certaines notions utiles pour l'interprétation des phénomènes, aussi bien avec les phosphates insolubles qu'avec les phosphates solubles.

Phosphates de soude et chlorhydrate d'ammoniaque.—Le phosphate trisodique donne lieu avec le sel ammoniac à une absorption de chaleur considérable et qui varie suivant les proportions :

$\text{PO}^{\text{S}}\text{Na}^3(1^{\text{mol}} = 6^{\text{lit}}) + 3\text{AmCl}(1^{\text{eq}} = 1^{\text{lit}})$, à 12°, 5	— 5,96 ^{cal}
$\text{PO}^{\text{S}}\text{Na}^3(1^{\text{mol}} = 6^{\text{lit}}) + 2\text{AmCl}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$, à 12°, 6	— 5,63
$\text{PO}^{\text{S}}\text{Na}^3(1^{\text{mol}} = 6^{\text{lit}}) + \text{AmCl}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$, à 12°, 5	— 4,84
$\text{PO}^{\text{S}}\text{Na}^3(1^{\text{mol}} = 6^{\text{lit}}) + \frac{1}{2}\text{AmCl}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$, à 12°, 5	— 2,62

Cette absorption résulte d'une double décomposition, en vertu de laquelle le chlore s'unit au sodium pour former le chlorure de sodium, qui est le composé le plus stable, tandis que l'acide phosphorique s'unit à l'ammoniaque pour former du phosphate d'ammoniaque, ce dernier étant décomposé ou dissocié à un degré beaucoup plus avancé que le phosphate de soude initial.

En effet, le système $\text{PO}^{\text{S}}\text{Na}^3 + 3\text{AmCl}$, changé en $\text{PO}^{\text{S}}\text{Am}^3 + 3\text{NaCl}$ dissous (1), doit absorber $(23,3 + 41,1) - (33,6 + 37,2) = -6^{\text{cal}}, 4$, valeur qui ne diffère pas notablement de $-5,96$, si l'on tient compte de la multiplicité des données et des différences de température et de concentration relatives à chacune d'elles.

Avec 2AmCl , on a presque le même chiffre, parce que le phosphate d'ammoniaque dissous ne contient guère qu'un sel bibasique (*loco citato*). Avec AmCl , on a trouvé $-4,8$; calculé, $-5,3$. Avec

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. 9, p. 26 et 28.

O, 5 AmCl, trouvé — 2,6; calculé — 2,9. Toutes les transformations sont donc, sinon totales, du moins fort avancées.

L'explication de ces effets est analogue à celle que j'ai donnée pour la formation du carbonate d'ammoniaque dissous dans la réaction des carbonates alcalins sur les azotate, sulfate, chlorhydrate d'ammoniaque (*Essai de Mécanique chimique*, t. 2, p. 712). D'une part, la soude libre, résultant de l'état actuel de décomposition du phosphate trisodique par l'eau, décompose le sel ammoniac, en formant du chlorure de sodium et de l'ammoniaque libre; celle-ci n'étant pas apte à saturer la 3^e basicité de l'acide phosphorique, la décomposition du phosphate trisodique par l'eau se renouvelle jusqu'à ce qu'il ne subsiste plus dans la liqueur qu'un phosphate stable vis-à-vis de l'eau. D'autre part, l'état de dissociation partielle du chlorhydrate d'ammoniaque laisse libre une quantité très petite, mais réelle, d'acide chlorhydrique, lequel attaque le phosphate de soude; la saturation de cet acide permet à la dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque de se renouveler, et ainsi de suite, jusqu'à une décomposition du phosphate sodique presque complète: attendu que l'hydracide décompose même le phosphate monosodique. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. 2, p. 37, 39, 41.)

Phosphates de magnésie. — Le sulfate de magnésie ou le chlorure, mêlé avec le phosphate trisodique, produit aussitôt un précipité colloïdal, gélatineux, avec abaissement de température. Le thermomètre demeure fixe deux ou trois minutes, puis il remonte de nouveau en cinq ou six minutes, beaucoup au-dessus de son point de départ et reste stationnaire; en même temps le précipité se dépose à l'état cristallisé.

{	PO ³ Na ³ (1 ^{mol} = 6 ^{lit}) versé dans 3SO ⁴ Mg(1 ^{eq} = 2 ^{lit}), à 13°,	cal
	1 ^{er} effet, en 2 minutes.....	— 4,86
	PO ³ Na ³ (1 ^{mol} = 6 ^{lit}) versé dans 3SO ⁴ Mg(1 ^{eq} = 2 ^{lit}), à 13°,	
	2 ^e effet (après 5 minutes).....	+ 12,98
	Total	+ 8,12

3SO⁴Mg(1^{eq} = 2^{lit}) versé dans PO³Na³(1^{mol} = 6^{lit}), 1^{er} effet: — 4^{cal}, 86, puis + 12^{cal}, 98;

PO³Na³(1^{mol} = 6^{lit}) versé dans 3MgCl(1^{eq} = 2^{lit}), en 2 minutes, à 10°: — 4^{cal}, 44, puis + 12^{cal}, 18; somme: + 7^{cal}, 74.

On en conclut PO³H³ dissous + 3(MgO, HO) vers 10° à 13°:

Sulfate ..	D'abord: (+33,6+46,8—4,8—47,1)=+28,5	Puis: +41,5
Chlorure.	D'abord: (+33,6+41,1—4,4—41,1)=+29,2	Puis: +41,4

Ainsi le phosphate colloïdal tribasique répond à $+ 28^{\text{cal}},9$ (moyenne); le phosphate cristallisé tribasique, à $+ 41^{\text{cal}},5$.

L'inégalité des deux nombres résulte à la fois du passage du précipité de l'état colloïdal à l'état cristallisé, et de l'état différent de combinaison de la base et de l'eau dans ces deux états. Ces résultats sont conformes, mais avec des valeurs bien plus fortes, à ceux que j'ai déjà signalés pour les carbonates terreux, le soufre et beaucoup de sels.

Phosphate de baryte. — On obtient d'abord un phosphate colloïdal avec absorption de chaleur; puis le sel cristallise en dégageant une grande quantité de chaleur. Pour pouvoir mesurer le premier phénomène, il faut verser le phosphate trisodique dans le chlorure de baryum; si l'on opère dans un ordre inverse (chlorure versé dans le phosphate), les mêmes changements se manifestent, mais trop rapidement pour que la chaleur de formation du composé colloïdal puisse être mesurée; celle du composé cristallisé, au contraire, échappe à la mesure avec le premier mélange, parce qu'elle est trop lente. Il faut donc opérer des deux manières pour étudier les deux états.

$\text{PO}^{\text{s}}\text{Na}^3(1^{\text{mol}} = 6^{\text{lit}})$ versé dans $3\text{BaCl}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$, à $10^{\circ}, 4$.	
Phosphate colloïdal.....	$+ 0,00$
Formation du précipité cristallisé en 6 minutes, non terminée.....	$+ 15,3 + \alpha$
$3\text{BaCl}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$ versé dans $\text{PO}^{\text{s}}\text{Na}^3(1^{\text{mol}} = 6^{\text{lit}})$, à $10^{\circ}, 2$.	
1 ^{er} phénomène, trop rapide, 2 ^e phénomène (4 minutes) $+ 6^{\text{cal}}, 16$.	

On déduit de ces nombres :

$\text{PO}^{\text{s}}\text{H}^3$ étendu $+ 3\text{BaO}$ dissoute :	
Phosphate colloïdal	$+ 34,2^{\text{cal}}$
Phosphate cristallisé	$+ 50,4$

Phosphates de strontiane tribasiques. — Un premier état colloïdal se manifeste lorsqu'on verse le phosphate trisodique dans le chlorure de strontiane; puis le corps cristallise lentement. En opérant dans un ordre inverse, l'état colloïdal est plus fugace, la cristallisation plus vite achevée.

$\text{PO}^{\text{s}}\text{Na}^3(1^{\text{mol}} = 6^{\text{lit}})$ versé dans $3\text{SrCl}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{cal}})$, à $10^{\circ}, 2$. État colloïdal (durée 4 minutes)		$- 1,76^{\text{cal}}$
Puis le précipité cristallise; mais la transformation n'est pas finie après 20 minutes.....		$+ 12,72 + \alpha$
$3\text{SrCl}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$ versé dans $\text{PO}^{\text{s}}\text{Na}^3(1^{\text{mol}} = 6^{\text{lit}})$, à 10° . État colloïdal		$- 1,82$
Le précipité cristallise; après 15 à 20 minutes tout est fini.....		$+ 16,00$
		$+ 14,18^{\text{cal}}$

uni aux mêmes métaux. On est donc conduit à admettre* que l'état initial du précipité colloïdal répond, jusqu'à un certain point, à celui du sel soluble dont il dérive : on observe ici cette tendance initiale du système en transformation à la conservation du type moléculaire, tendance que j'ai eu l'occasion de constater plus d'une fois, par exemple dans la précipitation de l'iodure et du bromure d'argent (*Annales de Chimie*, 5^e série, t. 39, p. 276).

4^e Cependant, le nouveau phosphate, tout en restant dans le même type, peut être dissocié avec mise en liberté de base, en proportion supérieure à celle qui était libre dans le phosphate trisodique. De là une absorption de chaleur, nulle pour le sel barytique, la baryte étant à peu près comparable aux alcalis proprement dits, mais particulièrement sensible avec les sels de magnésie, plus faciles à dissocier. Cette première absorption de chaleur s'explique de la même manière que celle que l'on observe avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

5^e Dans le phosphate trisodique dissocié, le troisième et même le deuxième équivalent de base sont combinés moins intimement que le premier, répondant à une fonction chimique différente et étant en partie séparés de l'acide par l'action décomposante du dissolvant. Il en est sans doute de même pour les phosphates terreux dans le premier moment ; cette diversité de fonction et cet état imparfait de combinaison de la base concourant à maintenir le corps à l'état colloïdal. D'après ses propriétés et son étude microscopique, un tel état ne saurait être confondu avec celui d'un simple mélange mécanique de phosphates bibasiques ou tribasiques cristallisés avec la base terreuse également cristallisée qui se précipite simultanément. Le fait même de l'entraînement dans le précipité d'une dose de base supérieure à trois équivalents pendant la neutralisation de l'acide phosphorique par les terres alcalines (*Annales de Chimie*, 5^e série, t. 3, p. 35) montre pareillement qu'il ne s'agit ici ni d'un mélange mécanique, ni d'une combinaison tribasique normale. Ce sont en réalité des composés répondant à la fonction polyalcoolique de l'acide phosphorique plutôt qu'à la fonction acide.

Mais la combinaison de l'acide avec les derniers équivalents de base dans le précipité, change bientôt de caractère ; elle devient plus intime, la saturation alcoolique se changeant en une saturation nouvelle de l'ordre de celle des acides tribasiques normaux : c'est ce que montrent la grandeur et la valeur numérique même du nouveau dégagement de chaleur. S'il ne s'agissait que du passage de l'état colloïdal à l'état cristallisé et de la fixation de l'eau de

cristallisation, les effets thermiques seraient bien moindres, d'après toutes les mesures connues, relatives aux frais de ce genre ; je me bornerai à rappeler celles des phosphates bibasiques relatées dans la note présente : la dose d'eau combinée diminue d'ailleurs pendant le passage de l'état colloïdal à l'état cristallin. Au contraire, il se dégage + 16 calories dans la cristallisation des phosphates tribarytique et tristrontianique, + 13 calories dans celle du composé trimagnésique. Par suite la chaleur totale de formation de ces sels devient sensiblement triple de celle des composés normaux monobasiques : c'est-à-dire que leur triple basicité devient semblable dans ses trois degrés. Le système tend aussi vers une stabilité définitive, répondant comme toujours au maximum thermique.

N° 75. — Sur le phosphate ammoniaco-magnésien ;
par M. BERTHELOT.

J'ai défini l'action de l'ammoniaque sur les sels magnésiens avec formation d'une base complexe, comparable aux alcalis les plus puissants, et j'ai établi par des mesures thermiques l'existence des deux états successifs, colloïdal et cristallisé, pour les phosphates terreux, spécialement pour le phosphate de magnésie ; je vais poursuivre cette étude sur le phosphate double ammoniaco-magnésien et préciser les conditions de la formation de ce composé dans l'analyse chimique.

Cherchons-en d'abord la chaleur de formation en faisant agir l'ammoniaque sur le phosphate bimagnésique, ou plus exactement sur un mélange de phosphate bisodique et d'un sel magnésien. Nous pouvons opérer sur le précipité colloïdal ou sur le précipité devenu cristallisé :

- | | | |
|-------|--|---------|
| | On verse $2\text{SO}^4\text{Mg}(1^{\text{eq}}=2^{\text{lit}})$, à 10° dans $\text{PO}^3\text{Na}^2\text{H}(1^{\text{mol}}=8^{\text{lit}})$ | — 0,68 |
| (1) { | On ajoute aussitôt $\text{AzH}^3(1^{\text{eq}}=2^{\text{lit}})$, 1 ^{er} précipité colloïdal, qui se transforme immédiatement en cristaux après quelques minutes..... | + 15,35 |
| | On verse $2\text{MgCl}(1^{\text{eq}}=2^{\text{lit}})$, à 10° dans $\text{PO}^3\text{Na}^2\text{H}(1^{\text{mol}}=8^{\text{lit}})$ | — 0,95 |
| (2) { | On ajoute aussitôt $\text{AzH}^3(1^{\text{eq}}=2^{\text{lit}})$, 1 ^{er} précipité colloïdal, qui se transforme rapidement en cristaux après 5 min. | + 15,42 |

Le changement avec le chlorure a été un peu plus lent qu'avec le sulfate. Au bout d'une demi-minute, le temps suffisant pour que le thermomètre ait atteint un terme très voisin de l'équilibre, la chaleur dégagée était seulement de + 3^{cal},00 ; c'est le terme le plus voisin de l'état colloïdal initial qui ait pu être mesuré. Sans en fournir une évaluation précise, il montre cependant que cet état

existe avec le phosphate ammoniaco-magnésien, aussi bien qu'avec les phosphates de magnésie, de baryte, de strontiane et de chaux ; il se produit à partir du phosphate bimagnésique colloïdal ; enfin l'intervalle thermique qui le sépare de l'état cristallisé surpasse $+12^{\text{cal}},4$, c'est-à-dire qu'il est du même ordre de grandeur qu'avec le phosphate de magnésie ($+13^{\text{cal}},0$).

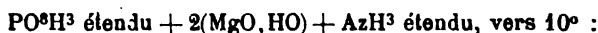
- | | | | |
|-----|---|--|------------------------|
| (3) | { | En versant le phosphate bisodique dans le sulfate de magnésie (colloïdal) | $^{\text{cal}}$ — 0,93 |
| | | Puis l'ammoniaque, les changements ont été trop prompts pour permettre de mesurer autre chose que l'état final. | + 15,44 |

Soit maintenant l'expérience faite avec le phosphate bimagnésique cristallisé :

- | | | | |
|-----|---|---|-----------------------|
| (4) | { | Dans $2\text{MgCl}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$, on verse $\text{PO}^{\text{s}}\text{Na}^2\text{H}(1^{\text{mol}} = 8^{\text{lit}})$, à 10° ; il se produit un refroidissement | $^{\text{cal}}$ — 1,0 |
| | | Suivi, en 10 minutes, d'un échauffement | + 1,69 |
| | | On ajoute alors $\text{AzH}^3(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$, ce qui dégage à l'instant. | + 14,70 |

Ainsi le phosphate ammoniaco-magnésien, formé avec le phosphate bimagnésique cristallisé, est, lui aussi, cristallisé tout d'abord.

Les expériences précédentes permettent d'évaluer la chaleur de formation de ce phosphate depuis l'acide et la base, en admettant que les transformations aient été terminées dans la durée de l'expérience calorimétrique. On trouve ainsi, tous calculs faits, pour



D'après (1).....	$+ 40,7^{\text{cal}}$
„ (2).....	$+ 41,0$
„ (3).....	$+ 40,6$
„ (4).....	$+ 41,9$

La dernière valeur peut être regardée comme la meilleure, le précipité n'ayant pas traversé l'état colloïdal.

J'ai fait une autre série d'expériences analogues, en précipitant d'un seul coup le phosphate double, sans passer par le phosphate bimagnésique :

- | | | | |
|-----|---|--|------------------------|
| (5) | { | $\text{PO}^{\text{s}}\text{Na}^2\text{H}(1^{\text{mol}} = 8^{\text{lit}}) + \text{AzH}^3(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$, à 10° | $^{\text{cal}}$ + 0,86 |
| | | On verse aussitôt ce mélange dans $2\text{SO}^4\text{Mg}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$, précipité colloïdal, puis cristallisé | + 14,49 |
| (6) | { | Versé dans $2\text{MgCl}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$ précipité colloïdal, en une demi-minute | + 2,00 |
| | | Puis cristallisé | + 14,35 |
| (7) | | Le sulfate versé dans le phosphate a donné | + 15,00 |

On tire d'abord de ces données que l'écart entre l'état colloïdal et l'état cristallisé surpasse $+12^{\text{cal}},4$, nombre conforme à celui donné plus haut.

On en déduit encore, pour la chaleur de formation du sel amorphe, $+29^{\text{cal}},3$, et pour le sel cristallisé

(5).....	$+41^{\text{cal}},5$
(6).....	$+41^{\text{cal}},7$
(7).....	$+41^{\text{cal}},95$

La chaleur de formation du phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé complètement formé peut donc être regardée comme égale à $+41^{\text{cal}},9$, et celle du phosphate colloïdal comme approchant de $+29^{\text{cal}},3$.

Ces chiffres sont fort voisins des valeurs obtenues pour le phosphate trimagnésien, soit $+28^{\text{cal}},9$ colloïdal; $+41^{\text{cal}},5$ cristallisé. Le phosphate bimagnésien donnant de $+25^{\text{cal}},2$ (colloïdal) à $27^{\text{cal}},1$ (cristallisé), on voit d'abord que l'union du troisième équivalent de magnésie dans l'état amorphe dégage $+3^{\text{cal}},7$, valeur beaucoup plus faible que pour les deux premiers : précisément, comme il arrive, pour la soude, à l'état dissous. Mais dans l'état cristallisé, le troisième équivalent de magnésie dégage, au contraire, $+14^{\text{cal}},4$, chiffre sensiblement égal à la chaleur dégagée par les deux premiers, soit $+13,6 \times 2$.

De même, l'ammoniaque, en s'unissant au phosphate trimagnésique colloïdal, dégagerait d'abord à la limite $+4^{\text{cal}},1$; tandis que, en s'unissant au même phosphate cristallisé, elle dégage $+14^{\text{cal}},6$, chiffre supérieur à la chaleur dégagée par chacun des équivalents de magnésie ($+13,6 \times 2$) et égal à la chaleur dégagée par le premier équivalent de potasse ou de soude combiné avec l'acide phosphorique.

On voit par là que l'ammoniaque, en agissant sur le phosphate trimagnésique, doit produire des effets thermiques très faibles et de l'ordre de ceux qu'elle produit en agissant sur les sels magnésiens solubles. On voit en même temps que l'ammoniaque unie à la magnésie constitue vis-à-vis de l'acide phosphorique, comme vis-à-vis des acides sulfurique et chlorhydrique, une base comparable par son énergie à la potasse et à la soude elles-mêmes.

Le phosphate trimagnésique à l'état colloïdal peut être changé rapidement en phosphate ammoniaco-magnésien par l'action de la magnésie; non pas tant parce que ce dernier phosphate à l'état colloïdal surpasse un peu le premier au point de vue de la chaleur dégagée, mais surtout parce que le phosphate double passe plus

vite à l'état cristallisé avec un nouveau dégagement de chaleur.

Même à l'état cristallisé, le phosphate trimagnésique est attaqué par l'ammoniaque avec dégagement de chaleur. En effet, ce phosphate étant préparé dans le calorimètre même par l'action équivalente du chlorure de magnésium sur le phosphate trisodique, si l'on ajoute AzH_3 ($1^{\text{re}} = 2^{\text{lit}}$) à 0° , il se dégage $+0,42$, chiffre qui n'est guère différent de la valeur calculée $+41,9 - 41,5 = +0,4$. Toutefois il est difficile de compléter ainsi l'action, à moins de faire intervenir le chlorhydrate d'ammoniaque, lequel donne lieu à un nouveau dégagement de chaleur égal à $+0,6$; ce qui fait en tout $+1,0$ depuis le sel trimagnésique. Ce dégagement de chaleur complémentaire résulte de la transformation du chlorhydrate d'ammoniaque en chlorure de magnésium par la magnésie précédemment combinée dans le phosphate trimagnésique : le calcul et l'expérience concourent à le prouver. De là une énergie complémentaire qui active et complète la transformation. On comprend par là le rôle du chlorhydrate d'ammoniaque dans la précipitation des sels magnésiens par le phosphate. Mais ce rôle ne s'exerce que s'il y a trois équivalents de base en présence de l'acide phosphorique, l'acide complémentaire, chlorhydrique ou sulfurique étant également neutralisé. En effet, j'ai vérifié que le phosphate trisodique précipité par le sulfate de magnésie, puis additionné de chlorhydrate d'ammoniaque, ne donne naissance en dernier lieu qu'à un effet thermique très faible. C'est seulement par une addition ultérieure d'ammoniaque ou de soude libre, que se produit le grand dégagement de chaleur qui répond au phosphate ammoniaco-magnésien. On voit par là l'importance de l'ordre relatif dans le mélange des divers corps, la formation plus ou moins rapide des sels dans leur état colloïdal ou dans l'état cristallisé en dépendant.

On peut également expliquer la difficulté que l'on éprouve à déplacer l'ammoniaque dans le phosphate ammoniaco-magnésien par la chaux ou par la magnésie, à froid et même à 100° . La chaux, par exemple, tend à former d'abord du phosphate colloïdal tribasique, dont la chaleur de formation est bien moindre que celle du phosphate double. La magnésie également est surpassée par l'ammoniaque, même dans les sels cristallisés dont il s'agit. Il n'y a pas lieu, dès lors, à un déplacement direct et immédiat. Si celui-ci est possible à la rigueur, c'est à la condition de faire intervenir l'état de dissociation, sensible surtout à chaud, mais très faible, alors même, de tous les sels ammoniacaux. Cet état séparant quelque dose d'ammoniaque et de phosphate tribasique, la magnésie libre en excès reconstitue le phosphate tribasique, et les mêmes phéno-

mènes, graduellement renouvelés, finissent par amener à la longue un déplacement total, surtout si l'on opère avec le phosphate colloïdal au moment où il est reprécipité de la solution acide. Le mécanisme de ces effets est le même que j'ai développé en parlant de l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur le phosphate de soude.

L'ensemble de ces observations thermochimiques jette un jour nouveau sur les conditions qu'il convient d'observer dans les dosages des phosphates, des sels magnésiens et de l'ammoniaque par analyse chimique, et il rattache ces conditions jusqu'ici purement empiriques à des notions générales de la mécanique moléculaire.

N° 76. — Sur les chaleurs de combustion et de formation des carbures d'hydrogène solides; par MM. BERTHELOT et VIEILLE.

Nous avons exposé, il y a deux ans, une nouvelle méthode pour mesurer la chaleur de combustion des composés organiques solides, fixes ou peu volatils, composés qui échappent à l'emploi du procédé ordinaire : cette méthode consiste à les brûler à volume constant dans l'oxygène comprimé à 24 atmosphères, employé en grand excès, au sein de notre bombe calorimétrique. Elle est plus exacte que la méthode ordinaire, par cette double raison que la combustion est totale et instantanée. Elle comporte un moindre nombre de mesures, et fait disparaître à peu près les corrections. Enfin, elle s'applique de préférence aux corps peu volatils et solides, que l'on n'avait pas réussi jusqu'ici à brûler par l'ancien procédé, du moins au moyen de l'oxygène libre; et elle échappe aux corrections compliquées que comporte l'emploi du chlorate de potasse.

Voici les résultats obtenus avec les carbures pyrogénés les plus importants : naphthaline, acénaphthène, anthracène, phénanthrène, rétène, diphenyle, dibenzyle, stilbène, auxquels nous avons joint le camphène cristallisé; tous ces carbures sont choisis à dessein, de façon à étudier certaines relations générales.

I. *Naphtaline* $C^{10}H^8 = 128^r$:

+ 1243^{cal},9 à volume constant; + 1245^{cal},0 à pression constante.

On en déduit

C^{10} (diamant) + H^8 gaz = $C^{10}H^8$ cristallisé, absorbe... — 29^{cal},0

La synthèse de la naphthaline, telle que l'un de nous l'a effectuée expérimentalement au moyen de la benzine et de l'acétylène

$C^{12}H^6$ (gaz) + $2C^2H^2 = C^{10}H^8$ (solide) + H^2 dégage..... + 105^{cal},2

La synthèse de l'hydrure de naphthaline, $C^{20}H^{10}$, qui précède celle de la naphthaline, doit dégager environ 20^{cal} de plus.

Dans l'état gazeux de la naphthaline, qui répond à la réaction réelle, ces nombres devraient être diminués des chaleurs de fusion et de vaporisation; ce qui les réduirait à peu près à $+ 90^{cal}$ et $+ 110^{cal}$ (par $C^{20}H^{10}$) respectivement.

Ce dernier chiffre répond à $+ 55^{cal}$ par chaque C^4H^2 combiné. Or la polymérisation qui engendre la benzine dégage $+ 57^{cal}$ par chaque C^4H^2 : c'est à peu près la même valeur. Tous ces résultats concordent.

II. Anthracène $C^{28}H^{10} = 178^r$:

$+ 1706^{cal}, 2$ à volume constant; $+ 1707^{cal}, 6$ à pression constante,
 C^{28} (diamant) $+ H^{10} = C^{28}H^{10}$ cristallisé, absorbe $- 46^{cal}, 6$

La synthèse de l'anthracène, effectuée expérimentalement au moyen de la benzine et de l'acétylène

$2C^{12}H^6$ (gaz) $+ C^4H^2 = C^{28}H^{10}$ (solide) $+ 2H^2$, dégage $+ 38^{cal}, 5$

Dans l'état gazeux de l'anthracène, qui répond à la réaction réelle, ce nombre deviendrait voisin de $+ 25^{cal}$. La formation de l'hydrure $C^{28}H^{14}$, correspondant au polymère de C^4H^2 , dégagerait environ 40^{cal} de plus : en tout, $+ 65^{cal}$ environ, d'après les analogies ; la chaleur dégagée demeurerait encore à peu près proportionnelle à l'acétylène condensé.

III. Phénanthrène $C^{28}H^{10} = 178^r$:

$+ 1699^{cal}, 0$ à volume constant; $+ 1700^{cal}, 4$ à pression constante,
 C^{28} (diamant) $+ H^{10} = C^{28}H^{10}$ cristallisé, absorbe $- 39^{cal}, 4$

La synthèse du phénanthrène, dans les conditions pyrogénées et spécialement par la benzine et l'acétylène, s'accomplit en même temps que celle de l'anthracène. Elle dégage $+ 45^{cal}, 7$; soit $+ 7^{cal}, 2$ de plus que l'anthracène, chiffre à peine distinct des erreurs d'expérience.

La chaleur de combustion de l'anthracène et celle du phénanthrène, carbures isomères, sont sensiblement les mêmes, car elles diffèrent de moins d'un demi-centième, quantité à peine supérieure aux erreurs d'expérience. Ce grand rapprochement entre les chaleurs de combustion est un fait général pour les corps isomères de même fonction chimique, ainsi que l'a établi, il y a longtemps déjà, l'un de nous.

IV. Rétène $C^{36}H^{18} = 234^r$:

$+ 2323^{cal}, 6$ à volume constant; $+ 2326^{cal}, 1$ à pression constante,
 C^{36} (diamant) $+ H^{18} = C^{36}H^{18}$ cristallisé, absorbe $- 13^{cal}, 1$

Le rétène et l'anthracène diffèrent par $4C^2H^2$; la chaleur de combustion du premier surpasse celle du second de $154^{cal},6 \times 4$: on retrouve donc entre les termes homologues cette différence à peu près constante signalée par l'un de nous en 1865 pour la première fois (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. VI) et reconnue depuis par tous les autres observateurs.

V. *Diphényle* $C^{12}H^{10} = 154^{sr}$:

+ $1508^{cal},7$ à volume constant; + $1510^{cal},1$ à pression constante,
 C^{24} (diamant) + $H^{10} = C^{12}H^{10}$ cristallisé..... — $37^{cal},1$.

La formation pyrogénée du diphényle, effectuée au moyen de la benzine,

$2C^{12}H^6$ gaz = $C^{12}H^{10}$ cristallisé + H^2 — $13^{cal},1$.

Tous corps gazeux, on aurait environ — 25^{cal} .

Les choses se passent donc ici comme dans la formation pyrogénée du diméthyle au moyen du formène, laquelle absorbe — $25^{cal},6$. Une telle formation pyrogénée résulte d'un double phénomène : condensation moléculaire qui dégage de la chaleur, et perte d'hydrogène qui en absorbe. Le signe thermique du résultat dépend de la prépondérance relative entre les deux phénomènes.

VI. *Acénaphène* $C^{14}H^{10} = 154^{sr}$:

+ $1519^{cal},8$ à volume constant; + $1251^{cal},2$ à pression constante,
 C^{14} (diamant) + $H^{10} = C^{14}H^{10}$ cristallisé, absorbe..... — $48^{cal},1$.

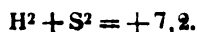
La chaleur de combustion du diphényle et de l'acénaphène, corps isomères, diffère peu. Cependant on remarquera que la chaleur de formation de l'acénaphène, corps bien plus altérable que le diphényle, répond à une absorption de chaleur plus considérable.

La synthèse de l'acénaphène par la naphthaline et l'acétylène, effectuée expérimentalement par l'un de nous,

$C^{20}H^8$ (solide) + C^2H^2 gaz = $C^{14}H^{10}$ (solide), dégage..... + $22^{cal},0$.

Dans l'état gazeux, le chiffre doit être peu différent. Il diffère peu de la chaleur dégagée par l'union de l'hydrogène avec l'éthylène et les carbures analogues : $C^2H^4 + H^2 = C^2H^6$ dégage $21^{cal},1$.

Ces synthèses directes s'accomplissent donc avec un dégagement de chaleur supérieur à la chaleur dégagée par l'union du soufre et de l'hydrogène



VII. *Stilbène* $C^{28}H^{12} = 180^{\text{gr}}$:

+ 1775^{cal}, 6 à volume constant; + 1777^{cal}, 3 à pression constante,
 $C^{28}(diamant) + H^{12} = C^{28}H^{12}$ cristallisé, absorbe — 47^{cal}, 3.

VIII. *Dibenzyle* $C^{28}H^{14} = 182^{\text{gr}}$:

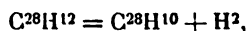
1828^{cal}, 3 à volume constant; 1830^{cal}, 2 à pression constante,
 $C^{28}(diamant) + H^{14} = C^{28}H^{14}$ cristallisé, absorbe — 31^{cal}, 2.

La chaleur de combustion du dibenzyle est supérieure de 310^{cal}, 1 soit 155^{cal}, 0 $\times 2$ à celle de son homologue, le diphényle.

La formation du dibenzyle avec le toluène gazeux doit absorber à peu près — 18^{cal}; chiffre qui diffère peu de la chaleur de formation du diphényle par la benzine — 13^{cal}. Le stilbène et le dibenzyle sont deux carbures congénères différant par H^2 . La réaction $C^{28}H^{12} + H^2 = C^{28}H^{14}$ dégagerait + 16,1; valeur comparable à la chaleur dégagée dans la formation analogue des hydrides d'éthylène et de propylène :



Au contraire, la transformation du stilbène en anthracène



répondrait à un phénomène thermique à peu près nul; et s'il se produisait du phénanthrène isomère, on observerait même un dégagement de + 7^{cal}, 9. Ces deux relations répondent donc à une altération profonde dans la constitution des carbures.

IX. *Phénol*. 6 déterminations sur un corps cristallisé très beau, et rectifié de nouveau avec un soin tout spécial, $C^{12}H^6O^2 = 94^{\text{gr}}$:

+ 736^{cal}, 5 à volume constant; + 737^{cal}, 1 à pression constante;
 + 739^{cal}, 4 (liquide);

$C^{12}(diamant) + H^6 + O^2 = C^{12}H^6O^2$ cristallisé, absorbe + 33^{cal}, 9

Ce nombre a déjà été l'objet de nombreuses déterminations. Favre et Silberman avaient trouvé (liquide) : + 737^{cal}; Rechenberg (par le chlorate de potasse) : + 743,0; Stohmann (par le chlorate de potasse) : + 722,0, et depuis par l'oxygène, combustion ordinaire : + 725,3; Thomsen : + 768,8 sous forme gazeuse, ce qui donnerait 756 à 758 pour le phénol solide. Ce nombre est évidemment trop fort de 3 centièmes environ. Il en est de même pour la plupart des déterminations faites par cet auteur avec son brûleur universel, qui introduit dans le calorimètre une source de chaleur étrangère. Le nombre 737 peut être confirmé par une autre voie,

ainsi que l'ont déjà établi les mesures relatives à la chaleur de formation des picrates par MM. Sarrau et Vieille (1).

X. *Camphène cristallisé, inactif* $C^{20}H^{16} = 136^{\text{sr}}$:

1466^{cal},9 à volume constant; 1469^{cal},2 à pression constante,

C^{20} (diamant) + $H^{16} = C^{20}H^{16}$ cristallisé, absorbe — 22^{cal},8

Ce nombre répond à un dégagement de chaleur dans la formation du camphène par les éléments; de même qu'il arrive pour la plupart des carbures forméniques et éthyléniques à équivalent un peu élevé.

C'est ici le lieu d'observer que la chaleur de formation par les éléments est, au contraire, négative pour les carbures polyacétyléniques : benzine, naphthaline, anthracène, phénanthrène, acénaphène. Cette circonstance se rattache à la formation endothermique de leur générateur commun, l'acétylène; le caractère même de ces formations paraît dû à ce que l'acétylène et les carbures engendrés par synthèse directe sont produits par l'union de l'hydrogène avec le carbone gazeux, élément dont le carbone, sous ses formes actuelles, représente seulement les états polymérisés.

La chaleur dégagée par cette polymérisation serait + 44^{cal} pour 12 grammes de carbone gazeux amené à l'état de carbone diamant, valeur déduite de la chaleur de formation et de combustion de l'oxyde de carbone, et suffisante pour expliquer la formation directe de tous les carbures d'hydrogène, telle qu'elle a lieu par voie pyrogénée.

Cette théorie, proposée en 1865 par M. Berthelot, paraît aujourd'hui généralement adoptée par les chimistes.

N° 77. — Chaleur de combustion et de formation des sucres, hydrates de carbone et alcools polyatomiques congénères; par MM. BERTHELOT et VIEILLE.

La chaleur de formation des sucres et hydrates de carbone peut être évaluée d'après la méthode générale exposée en 1865 par M. Berthelot pour calculer la chaleur de formation des composés organiques, ainsi que la chaleur dégagée dans leurs principales réactions, au moyen des chaleurs de combustion, données dont on n'avait pas jusque-là compris l'utilité pour cet emploi théorique. Mais il n'est pas facile de brûler complètement les sucres par l'oxygène libre, et personne ne l'a fait jusqu'à ce jour. Notre méthode nouvelle permet d'atteindre le but sans difficulté. Voici les

(1) BERTHELOT, *Sur la force des matières explosives*, t. 2, p. 49.

résultats observés, en commençant par la mannite et la dulcité, alcools polyatomiques fondamentaux de toute la série :

I. *Mannite* $C^{12}H^{14}O^{12} = 182^{gr}$:

+ 723^{cal}, 2 à volume constant; + 728^{cal}, 5 à pression constante.

C^{12} (diamant) + H^{14} + O^{12} cristallisé = $C^{12}H^{14}O^{12}$ dégage .. + 318^{cal}, 5

II. *Dulcité* $C^{12}H^{14}O^{12} = 182^{gr}$:

+ 729^{cal}, 4 à volume constant; + 729^{cal}, 4 à pression constante,

C^{12} + H^{14} + O^{12} = $C^{12}H^{14}O^{12}$ dégage..... + 317^{cal}, 6

Ces nombres sont pratiquement les mêmes que pour la mannite; conformément à la relation des isomères de même fonction, établie par M. Berthelot.

III. *Lactose* (sucre de lait) séchée à 65 degrés ($C^{12}H^{12}O^{12}$), $C^{12}H^{12}O^{12} = 180^{gr}$:

+ 679^{cal}, 9 à volume constant et à pression constante;

le double pour $C^{24}H^{22}O^{22}, H^2O^2$: + 1359, 8.

C^{12} + H^{12} + O^{12} = $C^{12}H^{12}O^{12}$ lactose cristallisée dégage... + 298^{cal}, 1

IV. *Saccharose* (sucre de cannes) séchée à 100°, $C^{12}H^{22}O^{22} = 342^{gr}$:

+ 1355^{cal}, 04 à volume constant et à pression constante.

Ne diffère guère de la lactose

C^{24} + H^{22} + O^{22} = $C^{24}H^{22}O^{22}$ saccharose cristallisée, dégage. + 532^{cal}

V. *Glucose* $C^{12}H^{12}O^{12} = 180^{gr}$. — On peut admettre sans erreur sensible la même chaleur de combustion que pour la lactose + 680^{cal}, ou la moitié du nombre relatif à la saccharose + 677, 5, soit la moyenne + 678^{cal}, 7.

D'où résulte la chaleur de formation

C^{12} + H^{12} + O^{12} = $C^{12}H^{12}O^{12}$ glucose..... + 300^{cal}.

VI. *Cellulose*. — Nous avons donné précédemment + 681^{cal}, 8 pour la chaleur de combustion de $C^{12}H^{10}O^{10} = 162^{gr}$.

C^{12} + H^{10} + O^{10} = $C^{12}H^{10}O^{10}$ (cellulose) dégage..... + 227^{cal}, 2

VII. *Amidon* $C^{12}H^{10}O^{10} = 162^{gr}$:

+ 684^{cal}, 9.

C^{12} + H^{10} + O^{10} = $C^{12}H^{10}O^{10}$ (amidon), dégage..... + 224^{cal}, 1

VIII. *Inuline* $C^{12}H^{10}O^{10} = 162^{gr}$:

+ 678^{cal}, 3.

C^{12} + H^{10} + O^{10} = $C^{12}H^{10}O^{10}$ (inuline), dégage..... + 220^{cal}, 6

IX. *Dextrine* $C^{12}H^{10}O^{10} = 162^{\text{gr}}$:

$$+ 667^{\text{cal}}, 2.$$

$$C^{12} + H^{10} + O^{10} = C^{12}H^{10}O^{10} \text{ (dextrine)} \dots\dots\dots + 241^{\text{cal}}, 7$$

Les chaleurs de combustion des quatre hydrates de carbone isomères sont à peu près les mêmes, comme toujours.

En résumé : 1° la chaleur de formation des hydrates de carbone répond sensiblement aux nombres suivants :

Celluloses et isomères $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$	$+ (231^{\text{cal}})^n$
Saccharoses $(C^{12}H^{11}O^{11})^2$	$+ (266^{\text{cal}})^2$
Glucoses $C^{12}H^{12}O^{12}$	$+ 300^{\text{cal}}$

La différence thermique entre les glucoses et les saccharoses, soit $+ 34^{\text{cal}}$, est sensiblement égale à la chaleur de formation de l'équivalent d'eau HO, qui constitue la différence de leur composition, soit $+ 35^{\text{cal}}, 1$ pour l'eau solide.

De même, la différence entre la saccharose et les isomères de la cellulose est 35 calories; il en résulte que la fixation de l'eau sur la cellulose et les isomères, ainsi que sur les saccharoses, ne donne lieu qu'à des effets thermiques excessivement faibles. C'est précisément la relation établie par l'un de nous entre la chaleur de formation de l'alcool et celle de l'éther. Il est probable qu'en réalité l'hydratation de la cellulose et du sucre de cannes dégage une petite quantité de chaleur, ainsi que M. Berthelot l'a établi pour les éthers; mais cette quantité (voisine de $+ 2^{\text{cal}}$) est trop faible pour être accusée dans des déterminations de chaleur de combustion s'élevant à 1,350 calories.

2° Comparons la chaleur de formation des glucoses avec celle des alcools hexatomiques dont elles sont les aldéhydes. La chaleur de formation de ces alcools est égale à $+ 318^{\text{cal}}$. Il en résulte que l'union du glucose avec l'hydrogène

$$C^{12}H^{12}O^{12} + H^2 = C^{12}H^{14}O^{12} \text{ dégage } \dots\dots\dots + 18^{\text{cal}} \text{ environ}$$

Ce chiffre est très voisin de la chaleur de transformation de l'aldéhyde ordinaire en alcool, soit $+ 14^{\text{cal}}$.

On en conclut encore que l'oxydation qui change l'alcool hexatomique en glucose dégage $+ 51^{\text{cal}}$, valeur plus faible d'un quart que la chaleur de combustion de l'hydrogène, mais qui s'en rapprocherait beaucoup plus, si l'on pouvait partir de l'hydrogène liquide au lieu de cet élément gazeux.

3° La transformation du glucose en alcool par fermentation dégage de la chaleur

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^4H^6O^2 + 2C^2O^4 \text{ soit } \dots\dots\dots + 29^{\text{cal}} \text{ dans l'état actuel}$$

des divers corps inscrits dans ces formules (glucose solide, alcool liquide, acide carbonique gazeux). Mais $+47^{\text{cal}}$ tous les corps supposés dissous, ce qui est la condition réelle du phénomène.

4° La formation des sucres envisagés comme hydrates de carbone, c'est-à-dire depuis le carbone (diamant) et l'eau, absorberait au contraire une grande quantité de chaleur, soit $300-414=-114^{\text{cal}}$; chiffre qui est sensiblement le même pour les saccharoses, pour la cellulose, l'amidon, etc. Cette circonstance fondamentale, remarquée dès 1865 par M. Berthelot, explique la réserve d'énergie que renferment ces hydrates, et par suite la formation des principes hydrocarbonés dans les êtres organisés.

N° 78. — Sur le terpinol; par MM. G. BOUCHARDAT
et R. VOIRY.

Le terpinol, découvert par Wiggers et List dans l'action, à 100° , des acides très dilués sur la terpine ou dihydrate cristallisé de terpilène, a été considéré comme un éther $\text{C}^{40}\text{H}^{34}\text{O}^2$ d'un monohydrate $\text{C}^{30}\text{H}^{18}\text{O}^2$, non encore découvert à cette époque. Depuis, de nombreuses recherches ont été faites sur ce corps sans nous éclairer complètement sur sa composition. Celles d'Oppenheim montrent seulement que le terpinol de List n'est pas un corps homogène, mais renferme, d'après les résultats des analyses, des fractions passant à des températures très différentes, un corps plus carburé et un second de composition voisine de celle d'un monohydrate véritable $\text{C}^{30}\text{H}^{18}\text{O}^2$, à point d'ébullition plus élevé. Les nouvelles recherches de Tilden et surtout de Flawitzki, puis de Tanret (1), ont confirmé les résultats d'Oppenheim. Tanret, particulièrement, a réussi à isoler un composé liquide, dont la densité de vapeur et la composition répondent bien à celles d'un monohydrate.

Ces divergences nous ont engagés à reprendre cette étude.

Nous avons constaté que la plupart des différences observées tiennent, d'une part, à la dénomination commune de terpinol que l'on donne à des mélanges d'origine très différentes provenant, soit de l'action des acides sulfurique ou chlorhydrique dilués sur la terpine, soit de l'action des alcalis, de la potasse alcoolique, sur les dichlorhydrates ou dibromhydrates de terpilène, actions qui, tout en paraissant donner les mêmes corps, les fournissent en proportions très différentes; d'autre part, à l'état de concentration variable des acides employés, solutions sulfuriques variant de $\frac{1}{2000}$ à $\frac{1}{4}$, qui

(1) TANRET, *Annales de Chimie et de Physique*, 1885.

donne des produits différents, ce qui multiplie encore les causes d'erreur et d'incertitude.

Nous avons principalement étudié la réaction primitive de List en faisant agir à l'ébullition des solutions très étendues d'acide sulfurique ($1^{\text{st}}.20 \text{ SO}_4\text{H}$ par 1000^{cc} d'eau) sur la terpine.

Le produit obtenu par la distillation avec l'eau présente un aspect huileux, et est doué d'une odeur assez agréable de jacinthe.

Ce produit brut fut soumis à une longue série de rectifications.

Les distillations fractionnées à la pression normale furent poussées jusqu'à la température de 190° . Les produits à point d'ébullition plus élevé furent rectifiés sous une pression de 4 centimètres de mercure.

Après un nombre suffisant de rectifications, le corps se sépare en deux masses distinctes : l'une passant à la distillation de 170 à 176° sous la pression normale; la seconde de 130 à 135° , sous une pression de 4 centimètres de mercure.

Cette dernière portion ($130-135^{\circ}$), rectifiée à nouveau, se présente sous la forme d'un liquide très visqueux à odeur de jacinthe ou de muguet, restant indéfiniment liquide à la température ordinaire voisine de 0° . Nous y avons introduit une parcelle d'un autre monohydrate cristallisé $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$, le monohydrate de caoutchine, dont MM. Bouchardat et Lafont ont récemment réalisé la synthèse. Au bout d'un temps assez long, ce petit cristal a déterminé la cristallisation de la majeure partie du terpinol. Nous avons isolé ces cristaux en les égouttant d'abord, et les essorant ensuite entre des feuilles de papier à filtrer.

Ces cristaux sont très solubles dans l'éther, et, par évaporation spontanée, fournissent d'énormes cristaux transparents.

Ce nouveau composé cristallin répond rigoureusement à la composition d'un monohydrate identique ou seulement isomorphe avec le monohydrate de caoutchine.

Sa composition répond à la formule $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$; il nous a donné à la combustion la composition centésimale suivante :

		$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$.
C	76.7 %	77.9 %
H	11.6	11.6

Ces cristaux fondent facilement; leur point de fusion est compris entre 30 et 32° , ce qui les rapproche encore des monohydrates de terpilènes.

Lorsque le corps est parfaitement purifié, le liquide fondu reste peu de temps en surfusion et se solidifie de nouveau en totalité.

Le liquide provenant de la fusion des cristaux a une densité voisine de celle de l'eau, identique à celle de l'hydrate liquéfié de caoutchine; à 0°, elle a été trouvée égale à 0,952.

Il est inactif sur la lumière polarisée, comme la terpène qui lui a donné naissance, et comme l'hydrate de caoutchine.

Il bout à 218° sans altération bien appréciable; cependant après cette distillation sous la pression normale, il ne se solidifie plus avant d'être rectifié à nouveau.

Traité par un courant de gaz chlorhydrique, il donne un dichlorhydrate $C^{20}H^{18}Cl^2$ et de l'eau.

Ce dichlorhydrate soumis à l'analyse nous a fourni :

		Calculé.
Cl.....	33.9 %	34.8 %

Son point de fusion est compris entre 47 et 48°.

L'ensemble de ses propriétés semble donc l'identifier complètement avec le monohydrate de caoutchine. Nous comptons vérifier cette opinion par la mesure des cristaux de ces deux substances.

Ces expériences prouvent donc d'une façon certaine qu'il existe dans le terpinol un monohydrate de terpilène inactif pour lequel nous proposons le nom de *terpilénol inactif* ou *terpol*.

Ce terpilénol inactif ou terpol forme la majeure partie de la masse totale du terpinol, les 5/6 environ.

Le second produit obtenu passe presque entièrement de 170 à 173° sous la pression normale; il se présente sous la forme d'un liquide mobile restant à l'état liquide, même quand on le soumet à un froid prolongé de — 50°.

Les densités à 0° des fractions [170-173° et 173-176° sont les suivantes :

Fraction 170-173°.	Fraction 173-176°.
D = 0.902	D = 0.898

C'est une densité intermédiaire entre celle de l'hydrate cristallisé précédent et celle du carbure.

La composition de ce corps répond assez exactement à celle indiquée par List correspondant à la formule $(C^{20}H^{17}O)^2$. L'analyse nous a fourni sa composition centésimale.

		$(C^{20}H^{17}O)^2$.
C.....	81.818 %	82.7 %
H.....	11.603	11.7

Sa densité de vapeur a été prise avec l'appareil de Hofmann dans la vapeur de toluidine; elle est égale à D = 4.66.

On constate que cette densité correspond non à la formule

($C^{20}H^{17}O$)² mais à la formule moitié moindre ce qui indiquerait que l'on a affaire seulement à un mélange équivalent d'hydrate $C^{20}H^{16}O^2$ et de carbure $C^{20}H^{16}$.

En présence de ces résultats, nous avons cherché à fractionner le produit avec le plus grand soin à l'aide d'un déflégmateur Le Bel à 6 boules.

Après une série de 6 rectifications nouvelles à la pression normale, nous avons pris les densités des fractions suivantes :

Fraction passant avant 170°, presque nulle.....	D = 0.905
Fraction passant de 172° à 174°, portion principale.....	D = 0.904
Fraction passant après 185°.....	D = 0.902

Ces trois densités comprises entre 0,902 et 0,905 peuvent être considérées comme identiques, et les diverses fractions auxquelles elles se rapportent sensiblement semblables.

Nous croyons pouvoir expliquer ces résultats en disant que cette fraction renferme une combinaison spéciale du carbure terpilénique $C^{20}H^{16}$ avec le monohydrate précédent, combinaison analogue aux hydrates de chloral, par exemple, et qui se décomposerait en totalité ou à peu près en carbure et en monohydrate vers 170°, de telle sorte que la densité de vapeur prise à cette température ou au-dessus doit être la moyenne de celle des deux composants. Cela expliquerait un grand nombre de résultats contradictoires obtenus précédemment suivant que, dans la préparation, un excès de carbure ou de monohydrate aurait été formé.

Cette fraction que nous représentons, pour ne rien préjuger, par la formule $mC^{20}H^{16} + nC^{20}H^{16}O^2$ se comporte vis-à-vis de l'acide chlorhydrique comme le monohydrate lui-même. Elle fixe la quantité de gaz chlorhydrique correspondant à un dichlorhydrate que l'on obtient facilement cristallisé. L'analyse nous indique pour 100 sa teneur en chlore

		Calculé.
Cl.....	33.6	34.8

Les deux fractions 170-173° (pression normale), et 180-185, (pression de 4 centimètres de mercure) présentent donc un ensemble de caractères qui rangent le composé tout entier dans la série terpilénique.

Il se pourrait encore que ce produit fût constitué par un mélange de carbure et d'un second hydrate à point d'ébullition voisin, comme on croit en avoir observé dans certaines essences naturelles, telles que l'essence de semen-contrà, de cajepout, de coriandre, etc. Nous espérons le vérifier prochainement, mais cette hypothèse

nous paraît peu probable. Les faits observés sur ces essences méritent d'être repris et observés de plus près.

N° 79. — Réponse aux remarques de M. L. Naudin sur une note relative au procédé de M. Roussan (Désinfection des phlegmes); par M. l'abbé GODEFROY.

Je trouve dans le dernier numéro du *Bulletin de la Société chimique*, page 682, une réponse de M. L. Naudin à ma note sur le procédé de M. Roussan. Cette réponse contient quelques erreurs d'appréciation que je désire signaler. Je lis d'abord ce qui suit : « M. Godefroy semble dire que la présence de l'aldéhyde dans les phlegmes n'avait pas été signalée avant lui. Les recherches d'Isidore Pierre ont élucidé cette question il y a plus de vingt ans. » Or voici le texte de la phrase écrite par moi, page 550, et qui a donné lieu à cette remarque : « J'ai eu l'occasion d'essayer récemment deux échantillons d'alcool de topinambour, provenant d'une distillerie : ils contenaient de l'aldéhyde en quantité très appréciable, et cependant l'un d'eux avait été rectifié deux fois. »

Il me semble qu'un *alcool rectifié deux fois* ne peut être désigné sous le nom de phlegme.

Connaissant parfaitement les travaux d'Isidore Pierre, je n'ai eu qu'un but en écrivant cette phrase : constater que les aldéhydes contenues dans les phlegmes se retrouvent en grande partie dans les alcools d'industrie.

Depuis la publication de ma note, j'ai été à même de vérifier ce fait sur les meilleures marques du commerce, telles que les premières qualités allemandes et celles de M. Springer, d'où il résulte que les déphlegmateurs, même les plus perfectionnés, ne peuvent séparer les aldéhydes, et qu'il faut, pour les éliminer, avoir recours à un traitement chimique quelconque.

J'admets avec M. Naudin que, pour vérifier tous les avantages d'un procédé, le travail à l'usine soit nécessaire; et je l'ai si bien compris que j'ai fait les démarches voulues pour aller prochainement entreprendre, dans une importante distillerie de la banlieue, des recherches sur le procédé de M. Roussan.

Ce procédé étant déjà appliqué et ayant donné d'excellents résultats, l'expérience que j'ai faite et signalée à la Société chimique était surtout une expérience de vérification. Cette expérience étant d'ailleurs comparative, doit avoir plus de portée que M. Naudin semble le croire.

Il ne s'agissait pas, en effet, de préparer au laboratoire un *alcool*

bon goût; mais de résoudre le problème suivant : « Le procédé de M. Roussan détruit-il oui ou non les aldéhydes ? »

Dans le but de répondre à cette question, 800 grammes de phlegmes ont été fractionnés; 800 autres grammes des mêmes phlegmes soumis au traitement ont été rectifiés dans des conditions identiques. Les fractions de la première opération contenaient toutes de l'aldéhyde; les résultats de la seconde n'en contenaient pas ou très peu.

Conclusion : le procédé de M. Roussan détruit au moins partiellement les aldéhydes.

N° 80. — Préparation de l'iodure d'allyle. Formation d'alcool allylique; par M. A. BEHAL (1).

Trois procédés fondamentaux ont jusqu'ici été indiqués pour la préparation de l'iodure d'allyle. Ces procédés ou leurs modifications offrent des inconvénients que je vais passer rapidement en revue. Le premier (2), consistant à faire réagir la glycérine sur l'iodure de phosphore, ou ce qui revient au même sur le phosphore rouge et l'iode, ne permet d'opérer que sur de petites quantités de glycérine; en outre, malgré tout le soin que l'on apporte à la préparation et l'emploi d'une grande cornue, la mousse abondante qui se forme fait passer le plus souvent une partie du produit dans le récipient.

Dans le second procédé (3), on fait réagir peu à peu le phosphore blanc sur l'iode en présence de la glycérine. On obtient ainsi, il est vrai, de grandes quantités de produit, mais l'obligation d'opérer dans un courant d'acide carbonique, l'introduction du phosphore dans une cornue volumineuse et chaude à la fin de l'opération, enfin le danger d'explosion, si l'on opère avec une glycérine aqueuse, le rendent peu pratique.

Le troisième mode de préparation consiste à faire réagir l'alcool allylique (4), sur l'iodure de phosphore, ou sur le phosphore rouge et l'iode.

L'inconvénient de ce procédé est d'exiger de l'alcool allylique qui demande un certain temps pour être obtenu complètement sec, et pur; il offre en revanche un avantage, c'est celui de ne pas

(1) Travail fait au laboratoire de M. Friedel.

(2) BERTHELOT et DE LUCA, *Annales de Physique et de Chimie* (3), t. 43, p. 257.

(3) SATZJEFF et KANONNIKOFF, *Liebig's Ann.*, t. 185, p. 191.

(4) CAHOURS et HOFMANN, *Comptes rendus*, t. 42, p. 217.

donner d'iodure d'isopropyle, si l'on opère en présence d'un excès d'alcool allylique.

J'ai modifié légèrement le procédé de MM. Berthelot et de Luca. La facilité de l'opération, l'obtention de notables quantités d'alcool allylique (1) et aussi l'absence presque complète d'iodure d'isopropyle m'ont engagé à le communiquer.

Voici comment on opère : « On introduit dans une cornue tubulée d'environ quatre litres, 2,000 grammes de glycérine du commerce, 60 grammes d'iode et 200 grammes de phosphore rouge. On agit vigoureusement pour répartir également le phosphore dans le liquide; on adapte à la cornue un réfrigérant et on munit la tubulure d'un appareil à brome. On fait dissoudre 440 grammes d'iode dans de l'iodure d'allyle d'une opération précédente ou au fur et à mesure dans les premières portions d'iodure d'allyle qui distillent; 160 grammes sont suffisants pour les dissoudre; la dissolution se fait avec dégagement de chaleur. On chauffe la cornue à feu nu, assez fortement jusqu'à ce que la réaction commence et que la masse mousse fortement. On règle alors le feu de manière à maintenir une douce ébullition et on laisse tomber goutte à goutte la solution d'iode. L'iodure d'allyle passe à la distillation légèrement coloré par de l'iode; il suffit, quand l'affusion d'iode est terminée, de le faire repasser dans la cornue pour l'avoir incolore.

Quand l'opération est terminée, on maintient un feu très doux sous la cornue; il continue à distiller une liqueur aqueuse et une certaine quantité d'iodure d'allyle. L'affusion d'iode dure de une heure et demie à deux heures; la chauffe ultérieure donne encore quelque chose après quatre heures.

Le liquide aqueux qui passe à la distillation contient une assez forte proportion d'alcool allylique. Traité en effet par le carbonate de potasse, il laisse surnager un liquide très mobile qui passe à 90°; ce dernier, mis en contact avec de la chaux vive, distille au bain d'huile et passe définitivement à 103°. On obtient environ 100 grammes d'alcool pour les doses indiquées ci-dessus.

La solution aqueuse contient une petite quantité de glycérine et un corps non iodé, à saveur amère, visqueux, non distillable à l'air libre, distillant au-dessus de 200° dans le vide, et qui paraît être un polyglycéride; probablement un mélange de di- et de triglycérine.

L'iodure d'allyle qui forme la couche inférieure contient une petite quantité d'alcool allylique. Il convient de l'agiter fortement et

(1) La présence d'une petite quantité d'alcool allylique a été observée par Henry dans la préparation de l'iodure d'allyle au moyen du procédé de Konochnikoff et Saytzeff (*Berichte d. d. ch. G.*, 1881, t. 14, p. 403).

à plusieurs reprises avec de l'eau en assez grande quantité, pour l'en débarrasser.

Il passe, si l'on opère ainsi, peu de chose avant 99° et les premières portions, lavées à l'eau de nouveau, élèvent de plus en plus leur point d'ébullition jusqu'à atteindre 101°.

Le liquide insoluble dans l'eau, passé à la distillation, a été, en opérant :

Avec 200 grammes de P et 500 grammes d'I.... 610

Avec 200 grammes de P et 500 grammes d'I.... 637

Avec 180 grammes de P et 500 grammes d'I.... 635

On voit d'après cette dernière opération que l'on peut diminuer la quantité de phosphore rouge, et il est probable que le chiffre proposé par Wagner serait suffisant (1).

Le rendement théorique calculé pour 500 grammes d'iode est de 661.

L'avantage de ce procédé est de pouvoir opérer sur une grande quantité de matière sans danger, de fournir de l'alcool allylique dont la valeur n'est point négligeable, et surtout de ne donner naissance qu'à des traces d'iodure d'isopropyle.

Ce fait se conçoit très facilement. L'iodure d'isopropyle n'est en effet engendré que par réduction de l'alcool allylique qui, transformé en propylène, fixe de l'acide iodhydrique pour donner de l'iodure d'isopropyle.

Deux conditions sont favorables pour cette formation : 1° la présence de l'eau, ainsi qu'on le sait d'après la préparation de l'iodure d'isopropyle; 2° un excès d'acide iodhydrique momentané.

Or, le procédé élimine ces deux conditions. En effet, au fur et à mesure que la réaction avance, la glycérine est de plus en plus privée d'eau; en outre, au lieu d'opérer en présence d'un grand excès d'iode, c'est au contraire en présence d'un grand excès de phosphore.

N° 84. — Réponse à M. Kupferschläger;
par M. Frédéric WEILL.

M. Kupferschläger, dans une note publiée dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. 47, p. 312), a attaqué mon procédé de titrage du zinc métallique dans le zinc en poudre, en prétendant qu'il valait mieux y doser ensemble, au moyen des procédés connus de l'analyse quantitative pondérale, le zinc métallique avec l'oxyde de zinc qui s'y trouve toujours.

(1) WAGNER, *Berichte d. d. ch. G.*, t. 9, p. 1810.

M. Millot a déjà répondu fort judicieusement à M. Kupferschlæger, que ce n'est que le zinc métallique qu'il y a intérêt à doser dans le zinc en poudre, et non pas le zinc à l'état oxydé ; attendu que le premier seul est utilisé dans les diverses applications industrielles de cette poudre, qui reposent sur la propriété éminemment réductrice du zinc métallique divisé.

M. Kupferschlæger a aussi prétendu que le fer métallique, s'il s'en trouvait dans la poudre, fausserait les résultats de mon titrage. M. Silva, dans la même séance, a répondu qu'il est d'usage, comme l'a indiqué M. Liebschütz, d'enlever préalablement à l'aimant le fer métallique s'il y en avait, et qu'ainsi mon procédé donne des résultats très exacts.

Dans une seconde note envoyée à la Société et publiée dans le tome 47, page 657 du *Bulletin*, M. Kupferschlæger ajoute : « qu'il ne suffit pas d'enlever le fer au moyen d'un aimant, car s'il y avait en outre du cadmium, du charbon, ou des matières organiques, ils réduiraient le chlorure cuivrique sous l'influence de l'électricité ; par conséquent la détermination quantitative du zinc serait inexacte, ainsi que celle de son pouvoir réducteur, contrairement à l'opinion émise par M. Millot dans la séance du 25 février. »

D'où M. Kupferschlæger conclut que : « mon procédé de dosage du zinc, ainsi que celui de l'hydrogène sulfuré ne devraient pas être introduits dans la pratique des analyses. »

Je réponds :

1° Il n'y a pas de matières organiques dans le zinc en poudre. Si par impossible il y en avait, elles ne réduiraient nullement le chlorure de cuivre, dans les conditions où j'opère mon titrage.

2° S'il y avait accidentellement du charbon, il ne pourrait pas non plus exercer la moindre action réductrice sur le chlorure cuivrique, dans les conditions spécifiées pour l'exécution de mon procédé.

3° Le cadmium métallique, s'il y en avait dans ladite poudre, ne pourrait s'y trouver qu'en quantité infinitésimale. Il est d'ailleurs doué des mêmes propriétés réductrices que le zinc en poudre, et ne saurait donc nuire aucunement à l'exactitude pratique du résultat de l'analyse.

4° M. Kupferschlæger, en critiquant également et à priori mon procédé de titrage du soufre, se base probablement sur une critique expérimentale de M. Friedheim, que j'ai réfutée dans le numéro du 5 mai du *Bulletin* (t. 47, p. 680).

M. Friedheim, il est vrai, avait fait au moins une critique basée sur des expériences, mais il a opéré avec une solution ammonia-

cale de cuivre, tandis que j'opère avec une solution tartro-cuprosodique (liqueur Fehling modifiée), qui donne toujours des résultats exacts.

J'ai fait récemment, pour un industriel de Paris, l'analyse de deux échantillons différents de zinc en poudre de Silésie, qu'il emploie à la fabrication de la glycérine pure.

Les résultats obtenus par mon procédé ont été :

	Zinc métallique.
Échantillon n° 1	88,690 %
Échantillon n° 2	91,200

L'aimant a prouvé l'absence du fer métallique dans ces deux échantillons.

Ces deux échantillons ont également été analysés avec les plus grands soins, par le procédé d'analyse pondérale dû à R. Frésenius, et qui jusqu'ici a été généralement employé. Ce procédé consiste à dissoudre la prise d'essai, traitée préalablement à l'aimant, dans l'acide sulfurique ; en faisant passer l'hydrogène qui se dégage à travers un appareil à chlorure de calcium d'abord et ensuite dans un tube contenant de l'oxyde de cuivre, où il est, comme cela est pratiqué dans l'analyse organique élémentaire, transformé en eau par combustion ; en recueillant ensuite cette eau dans un tube pesé à chlorure de calcium, et en déduisant le zinc de la quantité d'eau ainsi trouvée. Les résultats ainsi obtenus, ont été identiques à ceux ci-dessus mentionnés de mon procédé de titrage volumétrique du zinc en poudre.

N° 82. — Étude chimique et thermique des acides phénolsulfuriques. Acide para-phénolsulfurique ; note de M. J. ALLAIN-LE CANU.

Nous nous proposons de refaire une nouvelle étude des trois acides phénolsulfuriques (oxyphénylsufoniques) $C_6H^6S^3O^8$.

Cette note sera consacrée à l'étude de l'isomère para.

Nous avons préparé l'acide suivant la méthode ordinaire, qui consiste à mélanger en quantités équivalentes le phénol pur et l'acide sulfurique pur, et à chauffer ce mélange à 100° pendant vingt-quatre heures. Le tout se prend par refroidissement en masse cristalline. La dissolution aqueuse a été saturée par le carbonate de plomb, filtrée et cristallisée.

Nous avons ensuite décomposé la solution du sel de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré. Après filtration, on concentre la solution au bain-marie, et l'on achève l'opération dans un courant

d'air sec. L'acide cristallise en aiguilles incolores hydratées et très déliquescentes.

Nous avons préparé également le sel monopotassique de cet acide en le saturant exactement par le bicarbonate de potasse pur. De cette solution, on obtient des cristaux anhydres, infusibles jusque vers 400°.

Le dosage nous a donné :

		Calculé pour $C^{12}H^1KS^{32}O^8$.
Soufre.....	15.06 %	15.09 %
Potassium.....	18.35	18.39

L'étude cristallographique et optique de ce sel nous a montré que les cristaux appartiennent au système orthorhombique.

Les faces que nous y avons reconnues sont : les faces m , la face h^1 , très développée, et les faces $h^{1/2}$.

Le grand développement de la face g^1 donne à ces cristaux l'apparence de lamelles. Ces lamelles, très allongées suivant mm , sont hexagonales, grâce à la présence du pointement $h^{1/2}$.

Nous avons pu déterminer également les propriétés optiques de cette substance, grâce à l'obligeant concours de M. Offret.

Le plan des axes optiques est parallèle à la base p du prisme, et les axes sont très écartés ($2E = 120^\circ$ environ).

La bissectrice de l'angle aigu des axes optiques est perpendiculaire à g^1 ; elle correspond à l'axe Ng (grand indice). Le cristal est donc positif.

Nous avons aussi préparé les dérivés bromés de l'acide que nous étudions.

Pour obtenir ces dérivés, nous avons modifié la méthode suivie jusqu'à présent.

Dans la solution concentrée et bien refroidie de l'acide précité, on fait passer les vapeurs de brome entraînées par un lent courant d'air. On a eu soin de calculer d'avance la quantité de brome nécessaire pour substituer 1 équivalent de brome à 1 équivalent d'hydrogène. La solution obtenue de l'acide monobromé a été ensuite évaporée dans le vide.

On obtient ainsi des aiguilles incolores, hydratées, en symétrie rayonnée, contenant 12,24 0/0 d'eau.

Le dosage du brome par la chaux nous a donné :

Brome.....	27.39 %
Soufre.....	10.46

D'après ces chiffres, on conclut que l'acide contient 4 équivalents

d'eau de cristallisation; et, en effet, la formule $C^{12}H^5BrS^2O^8 + 4HO$ exige :

Eau.....	12.45
Brome.....	27.68
Soufre.....	11.07

Cet acide est excessivement déliquescent.

Nous avons préparé le sel monosodique de cet acide en versant, pour 1 équivalent d'acide, 1 équivalent de soude. La solution concentrée au bain-marie abandonne des aiguilles incolores qui, séchées à 100°, nous ont donné :

		Théorie pour $C^{12}H^4NaBrS^2O^8$.
Sodium.....	8.15 %	8.36 %
Brome.....	29.32	29.10

Pour préparer l'acide dibromé, nous avons suivi le même procédé, en prenant le double de brome de la quantité précédente.

La solution de l'acide dibromé a été concentrée jusqu'à cristallisation dans le vide. On obtient des écailles cristallines incolores qui, desséchées dans un courant d'air sec, ont donné :

Pour le brome..... 41.51 %

L'acide $C^{12}H^4Br^2S^2O^8 = 2HO$ doit contenir :

Brome..... 41.71 %

Le sel monopotassique de cet acide, séché à 100°, nous a donné 10,58 de potassium, ce qui correspond à la formule $C^{12}H^3KB^2S^2O^8$:

Potassium..... 10.54 %.

Si maintenant on veut obtenir l'acide tribromé par l'action du brome, soit en dissolution, soit en vapeurs, même avec les précautions indiquées précédemment, on n'arrive pas à substituer 3 de brome à 3 d'hydrogène.

Dans les deux cas, nous avons constaté, en employant soit la solution d'acide phénolsulfurique, soit la solution du sel de potasse décrit plus haut, qu'il se forme de l'acide sulfurique, de l'acide bromhydrique et un précipité de tribromophénol.

La réaction peut être exprimée par l'équation suivante :



Nous avons cru intéressant de comparer les trois acides décrits précédemment au point de vue thermo-chimique, et pour cela nous avons mesuré la chaleur de neutralisation de ces acides dissous par la soude.

Nous parlerons d'abord de l'acide *paraphénolsulfurique* $C^{12}H^6S^2O^8$ (174^{gr}).

Chaleur de neutralisation. — Nous avons dissous 24 grammes de cet acide dans 1 litre; NaO = 2 litres.

$$\begin{array}{rcl} C^{12}H^6S^2O^8 + 1^{eq} NaO & \dots\dots\dots & + 13,439 \text{ (vers } 25^o) \\ 2^{eq} NaO & \dots\dots\dots & + 8,960 \\ \hline & & + 22,399 \end{array}$$

La chaleur dégagée avec le premier équivalent de soude montre que c'est un acide fort; avec le deuxième, que c'est un phénol.

Acide paraphénolsulfurique monobromé $C^{12}H^5BrS^2O^8$ (253^{gr}).

Chaleur de neutralisation. — 15^{gr},32 d'acide dissous dans 1 litre; NaO = 4 litres (environ).

$$\begin{array}{rcl} C^{12}H^5BrS^2O^8 + 1^{eq} NaO & \dots\dots\dots & 13,520 \text{ (vers } 20^o) \\ 2^{eq} NaO & \dots\dots\dots & 10,703 \\ \hline & & 24,223 \end{array}$$

Par le premier équivalent, cet acide est presque identique au premier. Par le deuxième, il se rapproche des acides faibles, tels que l'acide carbonique, l'acide cyanhydrique, etc.

Acide paraphénolsulfurique dibromé.

Chaleur de neutralisation. — Acide, 14^{gr},9 dissous dans 1 litre; NaO = 3 litres (environ).

$$\begin{array}{rcl} C^{12}H^4Br^2S^2O^8 + 1^{eq} NaO & \dots\dots\dots & 13,067 \text{ (vers } 21^o) \\ 2^{eq} NaO & \dots\dots\dots & 12,634 \\ \hline & & 25,701 \end{array}$$

D'après ces chiffres, on voit que la chaleur de neutralisation du premier équivalent ne diffère pas beaucoup des acides précédents; par le deuxième, la chaleur de neutralisation est comparable aux acides oxybenzoïques.

En résumé, du rapprochement des données thermiques, on peut conclure que l'introduction d'un élément électronégatif (dans ce cas le brome) à la place de l'hydrogène ne change presque pas la valeur thermique de la première basicité, et qu'au contraire elle augmente d'une manière notable et progressive la valeur de la seconde.

Nous nous proposons de poursuivre l'étude comparative avec les isomères de la série ortho et méta, étude déjà commencée.

N° 83: — Nouveau procédé de préparation du chromate neutre de plomb cristallisé (crocoïse); par M. L. BOURGEOIS.

On sait que la *crocoïse* ou *plomb rouge* a été artificiellement reproduite par Manross (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 82, p. 348) et par Drevermann (*Ibid.*, t. 89, p. 11). Le premier de ces expérimentateurs la préparait par fusion au rouge sombre du chromate de potassium et du chlorure de plomb en proportions équimoléculaires; le second mélangeait par voie de diffusion très lente des solutions de chromate de potassium et de nitrate de plomb. Le procédé Manross offre l'inconvénient d'être d'un emploi très délicat: on n'obtient le plus souvent qu'un faible rendement en crocoïse, presque tout le chromate passant à l'état d'un sel double chloruré, décomposable par l'eau, sans doute $(\text{ClPb})_2\text{CrO}_4$, cristallisant en longs prismes hexagonaux réguliers. J'ajouterai qu'on obtient un meilleur résultat, mais non encore entièrement satisfaisant, lorsqu'on remplace le chromate neutre de potassium par le bichromate employé en excès. Quant au procédé Drevermann, il est long et toujours un peu incertain: il fournit, concurremment avec la crocoïse, beaucoup de matière amorphe et aussi un autre produit cristallisé, qui a été rapporté à la *mélanochroïte* ou *phénicite*, espèce très rare et assez mal connue (1).

La méthode dont j'ai l'honneur d'entretenir aujourd'hui la Société se recommande par son extrême simplicité; son application facile et sûre et par l'homogénéité du produit qu'elle fournit; c'est, d'ailleurs, en suivant la même voie qu'on a obtenu, à l'état cristallisé, le chromate mercurieux, le bichromate d'argent, le bichromate de thallium. On sait que le chromate de plomb est peu attaqué par l'acide azotique, plus, cependant, à chaud qu'à froid. Si donc on fait bouillir du chromate de plomb précipité avec de l'acide nitrique étendu de cinq à six fois son volume d'eau, puis qu'on décante, ou qu'on filtre sur du coton de verre la solution chaude, celle-ci ne tarde pas à abandonner, par un refroidissement lent, des cristaux de chromate neutre de plomb. Pour les isoler, il suffit de décantier l'eau-mère, de laver à l'eau et de sécher.

(1) Le *chromate rouge de plomb cristallisé* $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{Pb} \\ \text{Pb} \end{smallmatrix} \text{CrO}_4$ préparé suivant la méthode de Liebig et Wöhler (fusion du chromate neutre avec de l'azotate de potassium) forme de petites tables rectangulaires; ce corps pourrait bien être à rapporter à la *mélanochroïte* et, d'autre part, il est peut-être isomorphe avec la *lanarkite* $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{Pb} \\ \text{Pb} \end{smallmatrix} \text{SO}_4$. Il se forme en même temps le sel double $\text{K}_2\text{CrO}_4, \text{PbCrO}_4$ en lamelles jaunes hexagonales semblables à l'isotoforme. (Expériences inédites de M. Étaré.)

On obtient des cristaux encore mieux formés, si l'on a soin d'opérer dans un tube scellé, en évitant un excès de chromate, chauffant vers 150° et laissant lentement refroidir au sein du bloc Wiesnegg.

La matière constitue des cristaux très brillants, d'une couleur orangé foncé ou rouge hyacinthe ; si l'on chauffe légèrement, celle-ci passe au rouge cramoisi, puis au pourpre foncé, pour revenir par refroidissement à sa nuance primitive ; la poussière est jaune de chrome. La densité est 6,29. Toutes les propriétés physiques et chimiques sont identiques à celles de la crocoïse naturelle.

Examinés au microscope, les cristaux dont les dimensions peuvent atteindre quelques millimètres se montrent transparents et doués d'une très forte réfringence. Ce sont des prismes clinorhombiques avec les faces m , e^1 , et quelquefois g^1 peu développée ; tantôt m et e^1 sont également développés, en sorte qu'on a, soit des aiguilles, soit des octaèdres obliques raccourcis, suivant que la liqueur est faiblement ou fortement acide. J'ai pu mesurer au goniomètre mm sur $h^1 = 93^{\circ}43'$ (nat. $93^{\circ}42'$) et e^1e^1 sur $p = 96^{\circ}34'$ (nat. $96^{\circ}26'$) ; j'ai mesuré également avec la platine tournante du microscope les angles plans du polyèdre me^1 , et j'ai trouvé un accord satisfaisant avec les angles plans calculés. Les cristaux laissent passer sous l'épaisseur observée une lumière jaune, avec un léger polychroïsme (vibrations suivant la longueur du prisme jaune brun ; transversales, jaune). Entre les nicols croisés, ils s'éteignent à $5^{\circ}30'$ au maximum de l'arête mm , dans l'angle obtus ph^1 , comme le fait la crocoïse naturelle ; en lumière convergente, on aperçoit deux axes optiques écartés dans le plan g^1 . La biréfringence est énorme.

L'analyse a été faite en attaquant la matière pulvérisée par l'acide chlorhydrique concentré chaud, en présence de l'alcool, dosant l'oxyde de plomb à l'état de sulfate et l'anhydride chromique à l'état d'oxyde chromique ; elle a donné les résultats suivants :

	I.	II.	Calculé pour $PbCrO_4$.
Oxyde de plomb.....	68,5	"	68,9
Anhydride chromique....	30,9	30,5	31,1
	99,4		100,0

Nous ajouterons, en terminant, que les observations qui précèdent pourraient être appliquées à la recherche microchimique soit du plomb, soit du chrome ; car on réussit à produire des cristaux

reconnaissables au microscope, même lorsqu'on opère seulement sur quelques milligrammes de matière.

Laboratoire de M. Fouqué au Collège de France.

N° 84. — Sur l'aldéhyde glycérique; par M. Édouard GRIMAU.

La mannite fournissant, d'après Gorup-Besanez, un glucose et de l'acide mannitique sous l'influence du noir de platine, j'ai cherché à appliquer ce procédé d'oxydation à la glycérine, dans le but d'obtenir l'aldéhyde glycérique $C^3H^5O^3$. Comme celle-ci possède la composition du glucose, il y avait lieu de voir si elle pouvait se transformer en un glucose fermentescible ou même fermenter directement.

La glycérine sèche, mélangée avec du noir de platine du commerce, peu actif, acquiert bientôt un pouvoir réducteur énergique, et prend une réaction acide. Cependant l'oxydation marche lentement; en l'observant dans des limites de temps variant entre vingt-quatre et neuf cent soixante heures, on a constaté que le pouvoir réducteur évalué en glucose atteint un maximum de 30 à 35 0/0 du poids de la glycérine. Avec un noir de platine très actif préparé par la méthode de M. Zdrawkowitch (*Bull.*, t. 25, p. 198), l'oxydation est très énergique; si l'on emploie la glycérine sèche, il y a immédiatement incandescence; on est obligé, pour réaliser une oxydation régulière, d'étendre la glycérine de son double de poids d'eau, et, dans ces conditions, d'opérer avec 5 grammes de glycérine, qu'on incorpore à 10 grammes de noir mélangé de pierre ponce. Dans ces conditions, le pouvoir réducteur atteint son maximum entre quatre et huit heures, puis il diminue en même temps que l'acidité augmente, l'action oxydante du noir se portant sur le composé aldéhydique; comme dans les expériences avec le noir peu actif, le pouvoir réducteur, évalué en glucose, est de 30 à 35 0/0 du poids de la glycérine.

Une fois que l'oxydation paraît terminée, après six ou huit heures, on épuise la masse par l'eau, et on concentre la solution aqueuse à un petit volume, par distillation au bain-marie dans le vide; on ne doit pas pousser la distillation jusqu'à siccité, car l'aldéhyde est altérée, et le produit a perdu alors une partie de son pouvoir réducteur.

La solution présente une série de réactions qui ne laissent aucun doute sur la présence d'un corps aldéhydique; elle réduit la liqueur cupropotassique et donne avec l'azotate d'argent ammoniacal un précipité d'argent sous forme de miroir; elle se colore en jaune

par l'ébullition avec les alcalis, avec l'eau de chaux ou l'eau de baryte; elle s'échauffe fortement quand on l'agite avec le bisulfite de soude, et l'alcool précipite une matière gommeuse d'où il n'a pas été possible de retirer l'aldéhyde par le carbonate de soude ou par l'acide sulfurique. Additionnée de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'acétate de sodium, elle donne des précipités colorés; en fractionnant la précipitation, on obtient des dérivés hydraziniques différents, les uns solubles dans la potasse, les autres insolubles, et qui n'ont pas encore été obtenus à l'état de pureté. Cependant le produit soluble dans les alcalis, après une cristallisation dans la benzine et une recristallisation dans l'alcool faible, a gardé le même point de fusion de 192 à 193°. Quant à la portion insoluble dans la potasse, elle renferme deux produits : l'un qui se dissout dans la benzine, un autre qui y est insoluble et qui cristallise en fines aiguilles jaunes dans l'alcool faible.

Enfin le caractère le plus important des produits d'oxydation de la glycérine par le noir de platine est de fermenter sous l'influence de la levure de bière; il se dégage de l'acide carbonique et il se forme de l'alcool dont la présence a été constatée seulement par la production d'iodoforme dans le liquide distillé. On a eu la précaution de soumettre en même temps à l'action de la levure la glycérine primitivement employée, et qui n'a pas donné trace d'acide carbonique. La fermentation de l'aldéhyde glycérique a été observée plusieurs fois sur des produits d'opérations différentes; elle se fait lentement et n'est jamais complète; cette lenteur est due à la présence de la glycérine en excès; en effet, un mélange de 1 gramme de glucose, 3 grammes de glycérine et 5 grammes d'eau n'a donné avec la levure de bière que 60 centimètres cubes d'acide carbonique en six jours, à la température de 30°; dans le même laps de temps, le produit d'oxydation de 5 grammes de glycérine, d'un pouvoir réducteur de 1^{er},05, en a donné 15 centimètres cubes; dans les deux cas, le dégagement a continué encore deux semaines, mais avec moins de rapidité. J'ai essayé de séparer le corps fermentescible de la glycérine en excès par le procédé suivant; la solution du produit d'oxydation a été très fortement concentrée, le résidu dissous dans l'alcool absolu, et la solution alcoolique additionnée de baryte. Il s'est formé un précipité barytique très réducteur, qui a été lavé à l'alcool, dissous dans l'eau, débarrassé par l'acide carbonique de la baryte qui n'était pas à l'état de sel de baryum, et la solution évaporée dans le vide à froid. Le résidu est repris par l'alcool absolu qui laisse un sel de baryum insoluble, et la solution alcoolique évaporée à froid dans le vide : la matière sirupeuse

qu'elle abandonne fermente immédiatement et rapidement par la levure de bière. C'est ce procédé que je suis en train d'étudier de nouveau ; peut-être me permettra-t-il d'isoler le corps fermentescible.

Celui-ci est-il bien réellement l'aldéhyde glycérique ou son polymère, un glucose de la formule $C^6H^{12}O^6$, c'est ce qu'il n'est pas encore possible de décider.

De plus, la production de dérivés hydraziniques solubles dans la potasse, la faible quantité d'acide carbonique obtenue relativement au pouvoir réducteur, tendant à faire croire que, dans l'oxydation de la glycérine par le noir de platine, il se produit, outre l'aldéhyde glycérique, un acide aldéhydique.

Les autres oxydants, acide azotique étendu, acide chromique, eau de brome ou de chlore au soleil, donnent également avec la glycérine des produits extrêmement réducteurs ; je me suis attaché à étudier l'action du chlore qui paraissait donner des résultats avantageux, mais je n'ai pu encore isoler de corps fermentescible, le produit étant mélangé de dérivés chlorés et d'acroléine, qui semblent s'opposer au développement de la levure.

L'érythrite oxydée par le noir de platine s'attaque très lentement ; elle donne de même un corps réducteur, et qui paraît dégager de l'acide carbonique sous l'influence de la levure.

J'avais annoncé à la Société chimique, il y a plus d'un an (Procès verbal de la séance du 9 avril 1886 ; *Bulletin*, t. **18**, p. 481) le fait de la production d'un aldéhyde fermentescible dans l'oxydation de la glycérine par le noir de platine ; depuis cette époque, j'ai continué ces recherches dans le but de séparer le corps aldéhydique de la glycérine en excès et des acides formés en même temps, et je n'aurais pas encore communiqué ces résultats incomplets si je n'y étais obligé par la publication récente d'un mémoire de MM. E. Fischer et J. Tafel (1).

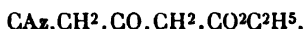
Ceux-ci ont oxydé la glycérine et l'érythrite par l'acide azotique et ont transformé les produits de la réaction en phénylglycérone et en phénylérythrone ; la priorité appartient donc à MM. Fischer et Tafel pour la décomposition de ces dérivés hydraziniques, qu'ils ont préparés à l'état de pureté et analysés, mais j'ai obtenu le premier à l'état unique d'aldéhyde glycérique et démontré sa propriété de fermenter sous l'influence de la levure de bière, comme l'indique la note insérée au *Bulletin de la société chimique* et dont M. Fischer, sans doute, n'a pas eu connaissance.

(1) *Berichte der Deuts. chem. Gesells.*, 25 avril 1887.

MM. Fischer et Tafel ont en outre essayé d'obtenir l'aldéhyde glycérique au moyen du bibromure d'acroléine $C^3H^4Br^2O$, et ont eu ce résultat intéressant que le dérivé hydrazinique qu'ils ont isolé correspond à un corps en $C^6H^{12}O^6$. J'indiquerai en passant qu'ayant essayé, il y a plusieurs années, de décomposer dans le même but le bibromure d'acroléine par l'eau ou l'hydrate de plomb, j'ai obtenu un mélange dont, pas plus que MM. Fischer et Tafel, je n'ai pu isoler d'espèce chimique définie, mais qui, dans quelques expériences, m'a donné avec la levure de bière de petites quantités d'acide carbonique. En rapprochant ce fait de la composition du dérivé hydrazinique analysé par MM. Fischer et Tafel, il y a lieu de croire que le bibromure d'acroléine peut fournir un glucose fermentescible de la formule $C^6H^{12}O^6$. Je poursuis mes recherches sur l'oxydation de la glycérine et de l'érythrite au moyen du noir de platine ou du chlore.

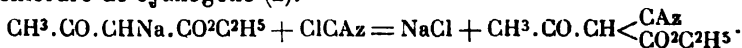
N° 85. — Identité de l'éther cyanacéto-acétique de M. William James avec l'éther acétocyanacétique; par MM. Alb. HALLER et Alf. HELD.

Dans le numéro du mois d'avril dernier du *Journal of the chemical Society* (1), M. William James donne la préparation d'un éther cyanacéto-acétique auquel il attribue la formule



L'auteur part de l'éther monochloracéto-acétique, qu'il traite par du cyanure de potassium en présence de l'alcool absolu.

Les propriétés de ce composé, sa forme cristalline, son point de fusion à $26^{\circ},5$ nous ont fait supposer que l'éther en question n'était autre chose que l'acétocyanacétate d'éthyle préparé par nous il y a cinq ans, en traitant l'éther acétylacétique sodé par du chlorure de cyanogène (2).



Pour nous assurer de l'identité des deux corps, nous avons repris le travail de M. William James, en nous conformant exactement aux indications de l'auteur.

L'éther monochloracéto-acétique a été préparé en saturant à froid 100 grammes d'éther acétylacétique, par un courant de chlore, jusqu'à augmentation de poids de 30 grammes. Le liquide a ensuite été lavé à l'eau, puis rectifié. A la pression ordinaire, il

(1) Page 286.

(2) *Comptes rendus*, t. 95, p. 235. — *Jahresberichte der Chemie*, 1882, p. 847 et dans la thèse de pharmacie de M. Held. Nancy, 1882.

passé entre 195-197. Sous une pression de 20 à 25 millimètres, il distille vers 108-110°.

« 50 grammes d'éther chloré ont été introduits dans un ballon renfermant 40 grammes de cyanure de potassium finement pulvérisé et environ 700 centimètres cubes d'alcool absolu. Le mélange a été abandonné à lui-même pendant quelques heures à la température ordinaire, en agitant fréquemment, et on a achevé la réaction en maintenant le ballon au bain-marie, pendant environ une heure. La solution alcoolique, d'un brun foncé, sentait fortement l'acide cyanhydrique. On a filtré pour séparer le chlorure de potassium et distillé au bain-marie. Le liquide distillé était très chargé en acide cyanhydrique; quant au résidu qui restait dans la cornue, il se présentait sous la forme d'une masse confusément cristalline qui a été exprimée entre des doubles de papier buvard. On l'a ensuite lavée à l'alcool froid, pour la débarrasser de la majeure partie d'une matière colorante brune dont elle était souillée, puis on l'a fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool absolu. »

On a ainsi obtenu des aiguilles soyeuses répondant aux caractères signalés par M. W. James.

D'après cet auteur, 50 grammes de monochloracéto-acétate d'éthyle donnent à peine 1 à 2 grammes de sel pur. Nous avons également obtenu cette quantité.

En saturant ce sel par un acide et reprenant par l'éther, on obtient le cyano-acéto-acétate d'éthyle.

Ce faible rendement nous a conduit à modifier légèrement le procédé :

Au lieu d'employer 700 centimètres cubes d'alcool absolu, on n'en a employé que 200 centimètres cubes; le mélange d'éther monochloré, de cyanure de potassium et d'alcool absolu, fait suivant les proportions indiquées, abandonné à lui-même, s'échauffe peu à peu. Au bout de trois à quatre heures, on achève la réaction au bain-marie, puis on chasse l'alcool par distillation. Le résidu, repris par l'eau, est acidulé par de l'acide sulfurique et épuisé à l'éther. La solution, desséchée sur du chlorure de calcium, est ensuite débarrassée de l'éther par distillation. Le liquide qui reste est rectifié dans le vide. En partant de 50 grammes d'éther monochloré, on a obtenu ainsi 15 grammes environ d'éther cyané brut. Une nouvelle purification et une distillation dans le vide ont abaissé le rendement à 10 grammes d'éther pur.

Le produit ainsi préparé présente tous les caractères de l'éther acétylcyanacétique préparé au moyen de l'éther acéto-acétique sodé et du chlorure de cyanogène. Comme lui, il distille vers 119° sous

une pression de 15 à 20 millimètres et se condense dans le récipient sous la forme d'un liquide incolore se prenant souvent en une masse de fines aiguilles fondant à 26°. Une fois fondu, il recristallise difficilement, à moins d'abaisser la température vers 0°.

De même que l'éther acétylcyanacétique, il donne avec les persels de fer une coloration rouge.

Nous avons préparé son sel de potasse et son sel de chaux en neutralisant l'éther par les carbonates correspondants. On a fait cristalliser le sel de potasse dans de l'alcool absolu et le sel de chaux dans de l'alcool à 70°.

Ces sels ont été comparés avec leurs analogues dérivés de notre éther acétoocyanacétique. Les analyses ont donné les résultats suivants :

Sels de potassium provenant de l'éther préparé d'après le procédé de M. W. James.

	Sel préparé par l'auteur. Trouvé.		Sel préparé par nous. Trouvé.		Théorie pour $C^7H^6KAzO^3$.
	I.	II.	III.	IV.	
K %.....	21.65	20.41	20.01	19.64	20.20

Sel de potassium préparé avec l'éther acétylcyanacétique de MM. Huller et Held.

	Trouvé.		Théorie pour $C^7H^6KAzO^3$.
	I.	II.	
K %.....	19.98	20.06	20.20

*Sel de chaux obtenu avec l'éther de M. James.
(On l'a desséché à 130-140°.)*

	Trouvé.		Théorie pour $(C^7H^6AzO^3)^2Ca$.
	I.	II.	
Ca %.....	11.46	11.35	11.49

Eau de cristallisation.

	Trouvé.	Théorie pour $(C^7H^6AzO^3)^2Ca.3H_2O$.
H ₂ O %.....	13.25	13.43

Sel de chaux dérivant de notre éther. (Sel séché à 130-140°.)

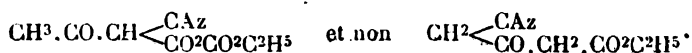
	Trouvé.		Théorie pour $(C^7H^6AzO^3)^2Ca$.
	I.	II.	
Ca %.....	11.46	11.29	11.49

Eau de cristallisation.

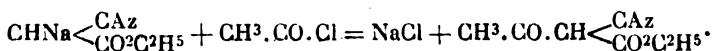
	Trouvé.	Théorie pour $(C^7H^6AzO^3)^2Ca.3H_2O$.
H ₂ O %.....	13.50	13.43

Dans notre premier mémoire sur l'éther acétylcyanacétique, nous avons indiqué $2\text{H}^2\text{O}$ de cristallisation pour le sel de chaux. Cela tient à ce qu'on s'est servi, pour l'analyse, d'un sel desséché dans le vide. Or, dans ces conditions, ce composé s'effleurit et perd peu à peu une molécule d'eau. Les sels analysés ci-dessus ont été simplement desséchés à l'air, et on a eu soin de ne prendre que des cristaux non effleuris.

De l'ensemble de ces comparaisons, il résulte donc que l'éther cyanacéto-acétique de M. W. James est identique avec l'éther acétocyanacétique obtenu par nous. Sa formule est donc



Il ne saurait y avoir de doute sur la constitution de notre éther cyané. On admet, en effet, généralement, que, lorsqu'on traite l'éther $\text{CH}^3\text{CO}.\text{CH}^2\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ par de l'alcoolate de soude, le sodium se substitue à l'hydrogène du groupe méthylène pour donner $\text{CH}^3\text{CO}.\text{CHNa}.\text{CO}^2\text{H}^5$. Celui-ci, traité par du chlorure de cyanogène, ne peut former que $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. Nous espérons pouvoir, sous peu, confirmer cette formule de constitution par une nouvelle synthèse de cet éther. L'un de nous est arrivé à remplacer un atome d'hydrogène de l'éther cyanacétique par du sodium, et le dérivé ainsi obtenu, traité par du chlorure d'acétyle, fournit l'éther acétylcyanacétique.



L'identité du corps de M. W. James avec le nôtre présente encore un autre intérêt : comme on admet généralement que, dans ces sortes de doubles décompositions, le cyanogène prend la place du chlore, il est permis de conclure que l'éther monochloro-acéto-acétique a pour formule $\text{CH}^3\text{CO}.\text{CHCl}.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ et non $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{CO}.\text{CH}^2\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ comme l'indique l'auteur. Ce corps se forme-t-il exclusivement dans l'action du chlore sur l'éther acéto-acétique ? On ne saurait l'affirmer, vu le faible rendement en éther acétylcyanacétique ; il est même probable qu'il se produit un isomère.

L'un de nous est occupé, depuis deux ans, à étudier les dérivés et les produits de décomposition de l'éther acétylcyanacétique et de ses homologues. Il se propose de consigner les résultats obtenus dans un mémoire spécial qui paraîtra dans le courant de l'année.

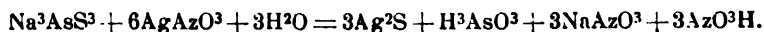
M. Camet a bien voulu nous seconder dans ce travail; nous lui adressons nos sincères remerciements.

N° 86. — Sur la décomposition du sulfo-arséniate de sodium par l'azotate d'argent; par MM. Ch. PREIS et BOHUSLAW RAYMAN.

Dans le cours d'une étude sur les sulfo-arsénates des métaux lourds, dont nous publierons prochainement les résultats, notre attention s'est portée sur une réaction qui nous a paru intéressante.

Si l'on mélange une solution de Na^3AsS^3 avec un excès d'une solution de nitrate d'argent, on voit se produire un précipité noir de Ag^3S ; si, après avoir filtré, on neutralise avec précaution par l'ammoniaque, on provoque la formation d'un précipité jaune d'*arsénite d'argent*.

La réaction est exprimée par l'équation :



On devrait conclure que, dans la réaction du sulfo-arséniate sodique sur l'azotate d'argent, il se produirait, à côté du sulfure d'argent, de l'*arsénite d'argent*. En effet, il se produit bien du sulfure d'argent, mais, après neutralisation du liquide filtré par l'ammoniaque, ce n'est pas AsO^4Ag^3 brun rouge, mais bien l'arsénite d'argent jaune qui se précipite.

La réaction normale est exprimée par l'équation suivante :



Si, en effet, à une solution ammoniacale de $\text{AsS}^4\text{Na}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$, on ajoute du nitrate d'argent, il se produit un précipité qu'on filtre. Si, alors, on neutralise avec précaution l'ammoniaque par l'acide nitrique, on voit apparaître le précipité caractéristique d'*arsénite d'argent*. Cette réaction convient à tous les sulfarsénates, et on peut la prendre en considération, même au point de vue analytique.

Les faits qui vont suivre sont connus depuis longtemps, mais nous avons cherché à les expliquer.

La réaction du sulfo-arséniate de soude sur le nitrate d'argent dépend du milieu où on la fait, s'il est alcalin ou acide. Dans tous les cas, elle se passe suivant les trois équations suivantes :

- 1) $\text{AsS}^4\text{Na}^3 + 8\text{AgAzO}^3 + 4\text{H}^2\text{O} = 4\text{Ag}^2\text{S} + \text{AsO}^4\text{H}^3 + 5\text{AzO}^3\text{Na} + 5\text{AzO}^3\text{H},$
- (2) $\text{AsS}^4\text{Na}^3 + 8\text{AgAzO}^3 + 4\text{H}^2\text{O} = 4\text{Ag}^2\text{S} + \text{AsO}^4\text{H}^3 + 5\text{AzO}^3\text{H} + 3\text{AzO}^3\text{Na} + \text{O},$
- (3) $\text{AsS}^4\text{Na}^3 + 6\text{AgAzO}^3 + 3\text{H}^2\text{O} = 3\text{Ag}^2\text{S} + \text{AsO}^4\text{H}^3 + 3\text{AzO}^3\text{H} + 3\text{AzO}^3\text{Na} + \text{S}.$

L'oxygène qui se formerait d'après l'équation (2) ne se dégage pas, mais il se porte sur une partie du soufre libre pour le trans-

former en acide sulfurique, qu'on trouve dans le filtratum et d'où on déduit le poids de l'oxygène formé.

I. — *Solution ammoniacale de sulfo-arséniate de soude et de nitrate d'argent.*

La réaction se passe rigoureusement suivant l'équation (1), quand on verse une solution de sulfarséniate sodique dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent.

Théoriquement, il doit se former 246 0/0 de Ag^2S ; 0^r,4767 de $\text{AsS}^4\text{Na}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$ ont donné un précipité qui, séché, pesait 1^r,156 soit 242.5 0/0.

Le filtratum est neutralisé, on se débarrasse de l'argent par une solution de chlorure de sodium pur, puis on ajoute à la solution d'acide arsénique une solution d'iode; on n'a pas observé trace d'acide arsénieux. La réaction se passe donc bien suivant l'équation (1).

II. — *Solution aqueuse de AsS^4Na^3 et de AzO^3Ag .*

Dans ce cas, la réaction obéit à la fois aux trois équations. On trouve de l'acide arsénique (1), de l'acide arsénieux (2) et (3), de l'acide sulfurique (2) et (3), et il se précipite du soufre (3).

EXPÉRIENCE. — 0^r,4683 d' $\text{AsS}^4\text{Na}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$ ont été dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, on les a mélangés à 35 centimètres cubes d'une solution de nitrate d'argent (80 grammes d' AzO^3Ag dans un litre d'eau).

Le précipité pèse 1^r,2094 = 258.2 0/0. Il contenait 0^r,1299 d' AsO^4Ag^3 et 1^r,0795 d' Ag^2S (*).

Dans le filtratum :

1° Le chlorure de baryum a précipité 0^r,0362 de SO^4Ba contenant 0^r,00499 de soufre oxydé par 0^r,007478 d'oxygène;

2° La liqueur débarrassée du sulfate de baryte a laissé déceler par l'iode 0^r,0535 d'arsenic à l'état d'acide arsénieux (62,12 0/0). Il reste donc 0^r,03261 d'arsenic à l'état d'acide arsénique.

(*) On peut expliquer facilement la présence de l'arséniate d'argent dans le précipité. Nous avons trouvé que si dans une quantité insuffisante d'ammoniac on dissout un mélange d'arsénite, d'arséniate et de nitrate d'argent, l'arséniate se dissout le premier, l'arsénite ensuite; l'acide nitrique agit de la manière absolument opposée; une quantité insuffisante dissout d'abord l'arsénite d'argent. C'est pourquoi, dans les recherches en question, dans lesquelles la quantité d'acide nitrique employée était très faible, on trouvait de l'arséniate d'argent à côté du sulfure.

Calculons le poids d'Ag²S qu'on doit trouver. On a 3Ag²S dans les trois équations :

$$0^{\text{sr}}, 8564 \text{ Ag}^2\text{S} = 0^{\text{sr}}, 1105 \text{ S.}$$

D'après l'équation (1), l'acide arsénique trouvé correspond à

$$0^{\text{sr}}, 1078 \text{ Ag}^2\text{S} = 0^{\text{sr}}, 0139 \text{ S,}$$

D'après l'équation (2), à l'oxygène trouvé correspond une quatrième molécule d'Ag²S.

$$0^{\text{sr}}, 1159 \text{ Ag}^2\text{S} = 0^{\text{sr}}, 0150 \text{ S.}$$

Calculé pour le précipité d'Ag²S

$$1^{\text{sr}}, 081 = 0^{\text{sr}}, 1394 \text{ S.}$$

Nous avons trouvé pour ce poids 1^{sr}, 0795.

Le sulfure d'argent contient 0^{sr}, 1394 S; le filtratum sous forme d'acide sulfurique 0^{sr}, 0050; ensemble 0^{sr}, 1444 de soufre.

Les 0^{sr}, 4683 d'AsS⁴Na³ + 7H²O contiennent en tout 0^{sr}, 1473 S; on doit donc trouver 0^{sr}, 0029 de soufre précipité. Nous avons trouvé 0^{sr}, 0035.

Veut-on calculer théoriquement le poids du précipité, on aurait :

$$1^{\text{sr}}, 0801 \text{ Ag}^2\text{S} + 0^{\text{sr}}, 1299 \text{ AsO}^3\text{Ag}^3 + 0^{\text{sr}}, 0023 \text{ S} = 1^{\text{sr}}, 2129 = 259 \text{ } \%.$$

On a trouvé directement 258.2 0/0.

EXPÉRIENCE C. — En opérant comme nous l'avons décrit plus haut, nous avons trouvé dans le filtratum 63.5 0/0 de l'arsenic à l'état d'acide arsénieux.

EXPÉRIENCE D. — 0^{sr}, 4683 d'AsS⁴Na³ + 7H²O sont dissous dans 100 centimètres cubes d'eau; on y ajoute 35 centimètres cubes d'une solution de nitrate d'argent (80 grammes pour 1 litre) et 1^{cc}, 5 d'acide nitrique (1^{sr}, 349 AzO³H). Le précipité pesait 1^{sr}, 037 = 221.6 0/0 et ne contenait pas du tout d'arsenic.

Dans le filtratum nous avons trouvé :

1° Par le chlorure de baryum, 0^{sr}, 0463 de sulfate de baryte (*) = 0^{sr}, 00636 S = 0^{sr}, 009538 O;

2° Après filtration, la solution d'iode a décelé 0^{sr}, 07578 As

(*) On pourrait facilement objecter que l'acide sulfurique, qui prenait naissance dans la réaction par l'oxydation du soufre, était dû à l'action de l'acide nitrique sur le soufre et non pas à l'action sur le soufre de l'oxygène produit suivant l'équation (2). Mais nous avons aussi opéré avec l'isobutyrate d'argent et le sulfarséniate de soude, et nous avons encore trouvé de l'acide sulfurique et de l'acide arsénieux.

(88,05 0/0 de l'arsenic total) à l'état d'acide arsénieux, il reste encore 0^{gr},01030 As à l'état d'acide arsénique.

	Ag ⁸ .
3Ag ² S calculé d'après les trois équations donne ...	0,8581 ^{8r}
D'après l'équation (1), la quatrième molécule d'Ag ² S donne...	0,0348
D'après l'équation (2), la quatrième molécule d'Ag ² S donne...	0,1478
Poids théorique du précipité.....	1,0385

Si nous calculons la teneur en soufre du sulfo-arséniate employé et que nous en retranchions celle de Ag²S et de BaSO⁴, il reste 0,00796 de soufre libre. On tenait compte du soufre libre dans chaque opération, on tirait de là le poids calculé du précipité 223.4 0/0. On a trouvé 221.6 0/0.

EXPÉRIENCE E. — Elle a été faite dans les mêmes conditions que la précédente, et a donné aussi les mêmes résultats. 87.2 0/0 de l'arsenic sont à l'état d'acide arsénieux, le reste à l'état d'acide arsénique. Si l'on compare ensemble les résultats de ces diverses expériences, on voit que le sulfarséniate de soude réagit sur le nitrate d'argent d'une manière différente, suivant le milieu dans lequel se passe la réaction, soit qu'il soit acide, soit qu'il soit alcalin (ammoniacal). Dans ce dernier cas (expér. A), il se produit exclusivement de l'arséniate d'argent; dans les autres cas, d'autant plus d'arsénite que la solution contient plus d'acide libre, que l'acide se forme dans le courant de la réaction ou qu'on l'ajoute après.

Nous n'avons pas pu réaliser le cas théorique où tout l'arsenic serait retrouvé à l'état d'acide arsénieux, parce qu'un excès d'acide nitrique oxyde l'acide arsénieux qui prend naissance dans la réaction.

Comment expliquer alors cette réaction? Comment l'action du milieu peut-elle influencer sur la conduite du sulfarséniate, la présence d'acide arsénieux est-elle due à une réduction? Ce qui est certain, c'est que la réaction est immédiate et que le temps n'influe pas sur l'oxydation ni sur la réduction.

Comme preuve :

1° 0^{gr},4744 d'As⁸Na⁷H³O + 10 centimètres cubes AzH³ + 2 centimètres cubes d'une solution de nitrate d'argent (1^{cc} = 0,082016) ont été filtrés aussitôt après le mélange. Le précipité pesait 240.5 0/0; il contenait 4.07 0/0 de l'arsenic à l'état d'acide arsénieux;

2° On employait les mêmes quantités, mais on ne filtrait qu'après

vingt-quatre heures. Le précipité pesait 242.9 0/0; 4.08 0/0 de l'arsenic était à l'état d'acide arsénieux;

3° 0^{gr}, 4796 d'AsS⁴Na³7H²O dissous dans 100 centimètres cubes d'eau et additionnés de 20 centimètres cubes de nitrate d'argent, filtrés aussitôt, ont donné un précipité pesant 233.6 0/0; 69.74 0/0 de l'arsenic ont été trouvés à l'état d'acide arsénieux;

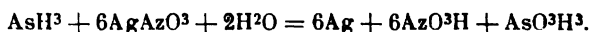
4° Cette même expérience au bout de vingt-quatre heures a donné un précipité pesant 234.9 0/0; 68.88 0/0 de l'arsenic employé se retrouve à l'état d'acide arsénieux.

Nous expliquons ces résultats de la manière suivante :

L'acide arsénique est un acide très énergique dont on peut comparer l'action théorique à celle des acides les plus puissants; au contraire, l'acide arsénieux a assez peu d'affinité pour les bases; il se conduit avec les acides à la manière d'une base faible (solubilité de As³O³ dans les acides, combinaisons de As³O³ avec les acides).

Dans la réaction du nitrate d'argent ammoniacal, il y a formation d'un acide fort, l'acide arsénique; mais, dans un milieu acide, la réaction est caractérisée par la formation d'une base faible, l'oxyde arsénieux (As³O³).

Nous avons trouvé la même réaction en présence d'hydrogène arsénié AsH³. On fait passer un courant d'AsH³ dans une solution de nitrate d'argent, la réaction donne naissance à de l'acide arsénieux.



Cette réaction paraît appartenir aux réactions de *prédisposition* qui sont assez communes en chimie; de MnO² on obtient à l'aide de SO⁴H² le sulfate de manganèse, par l'action de la potasse, le manganate de potasse et bien d'autres.

Nous croyons qu'une réaction de ce genre, mais en sens contraire, joue un rôle prépondérant dans le cas d'une intoxication par l'acide arsénieux.

N° 87. — Action de l'acide arsénieux sur les chlorures d'acides:
par M. BOHUSLAW RAYMAN.

Au cours de notre travail, en collaboration avec M. Preis, sur les sulfo-arséniates, nous avons remarqué que l'anhydride arsénieux réagit sur les chlorures d'acides.

Le chlorure de benzoyle, à une température peu élevée, réagit vivement sur As³O³. Il faut chauffer extrêmement lentement, sans quoi le sulfure d'arsenic, primitivement contenu dans la dissolution,

se dépose et la combinaison qui avait pris naissance est décomposée. En chauffant les produits de la réaction avec de l'alcool, de l'éther acétique ou du sulfure de carbone, on peut en retirer une substance qui cristallise en grosses aiguilles roses, fondant à 178-179°. Dans l'eau-mère alcoolique, restent de l'acide chlorhydrique, du benzoate d'éthyle, de l'acide arsénieux et de l'acide benzoïque.

La substance rose est le sulfarsénite de benzoyle $\text{As}(\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}_5)^3$.
 0^{gr}2560 de la substance donnent 0^{gr}0821 H^2O et 0^{gr}4869 CO^2 .

0^{gr}3577 de la substance donnent 0^{gr}2340 SO^4Ba et 0^{gr}0541

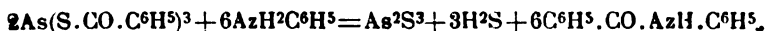
$\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7$.

0^{gr}4418 donnent 0^{gr}2902 SO^4Ba et 0^{gr}0671 $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7$.

	Théorie pour $\text{AsS}^2\text{C}^6\text{H}_5^3\text{O}^2$.	Trouvé.		
C.....	51,85	51,87	"	"
H.....	3,08	3,57	"	"
S.....	19,75	"	19,79	19,87
As.....	15,44	"	16,11	16,18
O.....	9,57	"	"	"

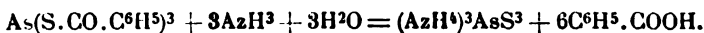
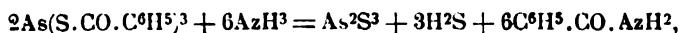
A l'aide d'un faible échauffement, la substance se dissout dans l'ammoniaque, l'addition d'acide chlorhydrique la reprécipite inaltérée. Une remarque identique a été faite par Classen et Antweiler (*D. ch. G. t.* 13, p. 1940). Mais la solution ammoniacale abandonnée quelque temps à elle-même se décompose, et du sulfure d'arsenic se précipite. Pour éclaircir la réaction, on chauffe le sulfarséniate de benzoyle avec de l'aniline, il se dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré, il se sépare du sulfure d'arsenic, et après départ de l'excès d'aniline, il reste de la benzanilide (point de fusion 157-158°).

La réaction est la suivante :



On n'a pas pu trouver de thio-aniline.

La décomposition par l'ammoniaque peut s'expliquer par les deux équations :



L'acide chlorhydrique précipite de la solution : du soufre, du sulfure d'arsenic et de l'acide benzoïque, mais je n'ai pu trouver de benzamide.

La solution froide de $\text{As}(\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}_5)^3$ dans l'ammoniaque est précipitée par les solutions des sels des métaux lourds. Le chlorure mercurique donne un précipité blanc, qui ne contient pas d'arsenic.

Recristallisée dans l'alcool bouillant, la substance se présente sous la forme de fines aiguilles blanches. C'est l' α -thiobenzoate mercurique $(C^6H^5CO.S)^2Hg$.

0^{gr}5628 de la substance donnent 0^{gr}2730 HgS et 0^{gr}5587 SO⁴Ba

	Calculé pour $(C^6H^5.CO.S)^2Hg$.	Trouvé.
Hg.....	42,19	41,82
S.....	13,50	13,64

Les sels de bismuth donnent un précipité blanc qui brunit ensuite; les sels de cadmium un précipité également blanc, qui, repris par l'alcool bouillant, cristallise sous forme d'un corps jaune, contenant, outre du cadmium, du soufre et de l'arsenic. Le précipité des sels de nickel est rouge brique, celui d'argent se décompose violemment.

Le chlorure de phtalyle et le sulfure d'arsenic réagissent à température élevée; il se dégage du chlorure d'arsenic $AsCl^3$ et il distille, en rendement quantitatif, une substance jaune, qui fond à 114° et distille à 278°. Elle se sublime très facilement et est volatile avec la vapeur d'eau. C'est l'anhydride thiophthalique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CS \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} O$.

Chauffé avec la résorcine, il donne aussitôt une fluorescence; avec l'aniline et la toluidine, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et le composé $C^6H^4 \begin{smallmatrix} C = AzC^6H^5 \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} O$ prend naissance.

M. le Dr Chodounsky s'occupe en ce moment, dans mon laboratoire, de l'action de l'acide arsénieux sur le chlorure de succinyle; il se dégage dans une très vive réaction des vapeurs contenant, outre le radical succinyle, du soufre et de l'arsenic. Il pourrait peut-être résulter de là que, contrairement à ce qui est admis, les atomes de chlore soient placés dans le chlorure de succinyle comme dans le chlorure de phtalyle (1).

N° 88. — Contribution à l'histoire de la cholestérine;
par M. BOHUSLAW RAYHAN.

Dans le douzième volume des comptes rendus de la *Société chimique de Berlin*, j'ai décrit, en collaboration avec M. le professeur Preis, deux dérivés nitrés de la cholestérine, qui sont extrêmement stables et qui ont été obtenus par les méthodes qui servent à la synthèse des dérivés nitrés aromatiques.

(1) M. Auger était déjà arrivé à la même conclusion (*V. Bull. soc. chim.*, t. 47, p. 658).

Son analogie avec le camphre a été confirmée par l'action de l'hydroxylamine. Quand on laisse en contact ces deux corps pendant une huitaine de jours, il ne se forme pas trace de combinaison azotée.

Pour bien rendre évidente la nature alcoolique de cette remarquable substance, j'ai cherché d'après les indications de *Lindenmeyer* à préparer un cholestérate de sodium. Je n'ai réussi à préparer ni cette substance, ni son éther ($C^{26}H^{43}$) $_2$ O, quoique j'aie varié mes tentatives.

M. Berthelot (1) a obtenu l'acétate de cholestéryle en la chauffant avec de l'acide acétique. Löbisch (2) l'a préparé par l'action du chlorure d'acétyle. J'ai chauffé de la cholestérine avec de l'anhydride acétique au réfrigérant ascendant.

Par refroidissement, se sont formés des flocons qui, cristallisés dans la benzine, se présentèrent sous forme de belles aiguilles groupées. La substance fond à 113°. Si on en chauffe une petite portion dans un verre de montre avec précaution, et qu'on l'étende en mince couche, on voit, après la cristallisation, une très belle fluorescence verte, rouge orangée sur les bords. La fluorescence disparaît par le refroidissement.

L'analyse élémentaire conduit à la formule $C^{26}H^{43}O.C^2H^3O$.

	Calculé.	Trouvé.
C.....	81,16	80,9
H.....	11,12	11,3
O.....	7,72	"

On obtient cette substance quand on fait réagir l'acide acétique ou le chlorure d'acétyle.

Cet acétate se décompose à une température plus élevée en perdant de l'acide acétique; l'eau agit de la même manière. Chauffée avec de l'acide acétique à 175°, 56 0/0 de la cholestérine s'éthérifient.

Pour la préparation du chlorure de cholestéryle, on peut employer la méthode suivante: on mélange de la cholestérine longuement desséchée à 150° et finement pulvérisée avec un peu moins de 1 molécule de pentachlorure de phosphore et on chauffe fortement le tout ensemble. La masse, d'abord épaisse, devient un liquide très fluide et il se forme un dégagement d'acide chlorhydrique. On laisse quelque temps la masse en repos et il se forme une substance cornée. (Il vaut mieux éviter une trop haute élévation de température dans la préparation et évaporer le $POCl^3$ au

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. 56, p. 54.

(2) LÖBISCH, *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 513.

bain-marie.) Cette substance est lavée à l'eau froide et dissoute dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, le chlorure se présente sous forme d'une bouillie laiteuse, qui, par le repos, cristallise en fines petites feuilles qui fondent à 96°. Quand le refroidissement est lent, elles possèdent une fluorescence violette. Cette fluorescence est très belle, quand on obtient le chlorure par évaporation d'une solution étherée. Elle n'existe pas chez la substance amorphe.

Dibromure du chlorure de cholestéryle $C^{26}H^{43}ClBr^2$. — Le brome réagit à froid sur la cholestérine, plus facilement encore que sur le chlorure de cholestéryle. Les composés produits sont des masses visqueuses.

Dans une solution étherée de 35 grammes de chlorure de cholestéryle, on verse lentement du brome. La coloration du brome disparaît par l'agitation et il se précipite une lourde poudre blanche. On se débarrasse du dissolvant par l'ébullition; la substance blanche est lavée à l'éther dans lequel elle est insoluble et pesée. On a obtenu 14^{gr},6 ($C^{26}H^{43}Cl = 390,5$ $Br^2 = 160$. 35 grammes devraient donner 44 grammes).

Cette substance est soluble dans la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, et la ligroïne. Si l'on enferme la solution sulfocarbonique dans de longs tubes, il se dépose de gros cristaux, complètement isolés, mais qui sont à peine visibles dans la couche de sulfure de carbone, parce que leur indice de réfraction est aussi grand que celui du dissolvant. Ces cristaux peuvent mesurer jusqu'à 1 centimètre.

La substance plusieurs fois cristallisée a fourni à l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.	
C.....	56,67	56,77	"
H.....	7,81	8,31	"
Br ²	29,06	"	29,59
Cl.....	6,45	"	5,62

La substance fond à 128° et se décompose, quand on la chauffe vers 158°, en dégageant abondamment de l'acide bromhydrique et de l'acide chlorhydrique.

Si on la chauffe avec une lessive de potasse, ou avec l'éthylate de soude, dans lequel elle est difficilement soluble, ou bien avec une solution dans l'alcool isobutylique d'isobutylate de soude (dans lequel la substance est très soluble), le brome seulement est remplacé, et on régénère le chlorure de cholestéryle. Au contraire, l'atome de chlore est très stable dans la molécule de chlorure de cholestéryle.

Par l'action du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique, j'ai obtenu une substance amorphe qui correspond à peu près à la formule $C^{36}H^{41}Cl^{12}O^3$.

La réduction des dérivés nitrés de la cholestérine par la poudre de zinc, n'a pas donné de bons résultats.

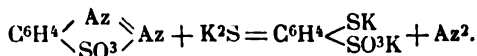
ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Substitution du groupe amidogène dans les combinaisons aromatiques par les groupes hydrothionique et oxysulfuryle; P. KLASON (*D. ch. G.*, t. 30, p. 349). — On peut, dans quelques combinaisons diazoïques, introduire le groupe oxysulfuryle au moyen de l'acide sulfureux; mais cette réaction est loin d'être générale. Elle n'a pas lieu, par exemple, avec les combinaisons diazoïques sulfoconjuguées. L'auteur a pensé qu'il serait intéressant de trouver une méthode générale permettant de remplacer l'amidogène par les groupes hydrothionique et oxysulfuryle, et propose pour prendre date une méthode qu'il a essayée pour le moment sur les combinaisons amidées sulfoconjuguées.

Lorsqu'on introduit peu à peu une combinaison diazoïque sulfoconjuguée dans une solution alcoolique, chaude, de sulfure de potassium, il y a un dégagement abondant de gaz; la solution se colore en rouge, ce qui provient en partie de la formation d'un polysulfure de potassium.

D'après un premier examen de la réaction, le groupe diazoïque serait remplacé par SH, et il se formerait un acide thiophénolsulfonique



30 0/0 au maximum de la combinaison diazoïque échappe à cette réaction.

L'acide thiophénolsulfonique qui se forme dans cette réaction est séparé des autres substances par précipitation avec une solution ammoniacale d'acétate de plomb, et le sel de plomb est décomposé par l'hydrogène sulfuré. En soumettant cet acide à l'oxydation, au

moyen du permanganate de potassium, on obtient un acide disulfoconjugué, dans lequel le groupe oxysulfuryle occupe la place de l'amidogène de l'acide amidosulfoconjugué, dont on est parti.

L'auteur pense que sa méthode pourra également être utilisée pour faire entrer le sélénium et le tellure dans les combinaisons aromatiques.

F. R.

Sur la synthèse d'oxy-anthraquinones par les acides benzoïque et m.-oxybenzoïques; C. LIEBERMANN et St. de KOSTANECKI (D. ch. G., t. 19, p. 329).

— On chauffe pendant dix heures vers 190° un mélange d'eau, d'acides m.-oxybenzoïque, benzoïque et sulfurique concentré. On reprend par l'eau, qui dissout à chaud la portion des acides benzoïque et oxybenzoïque non attaqués. Il reste des oxy-anthraquinones qui, par ébullition prolongée avec de l'eau de baryte, se divisent en trois parties. Le sel de baryum de l'anthrarufine est insoluble; la combinaison barytique de l'érythro-oxy-anthraquinone cristallise presque totalement par le refroidissement; enfin il reste en solution de l'acide anthraflavique, de la metabenzodioxo-anthraquinone et de l'oxy-anthraquinone.

On précipite ces trois corps par l'acide chlorhydrique, on les sèche et on les traite par la benzine, qui ne dissout que les deux derniers. Ceux-ci ne se séparent que fort difficilement par sublimation et cristallisation dans l'alcool. On ne peut guère les isoler qu'en les transformant d'abord en leurs dérivés acétyliques de solubilités différentes dans l'alcool.

A. B.

Isomérisie des Bornéols et des camphres. Camphols de garance, de Bornéo et de succin; Alb. HALLER (C. R., 1887, t. 104, p. 66). — *Bornéol de garance.*

— Trouvé par M. Jeanjean dans les résidus de la distillation de l'alcool de garance, ce bornéol $C^{16}H^{18}O$ cristallise sous forme de tables hexagonales, analogues à celles des bornéols déjà connus. On a préparé le camphre, l'acide camphorique et le camphre monobromé correspondants.

Bornéol de succin. — Purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole, ce bornéol a la même forme cristalline que ses isomères. Il en diffère par le pouvoir rotatoire, et son camphre ne donne pas de dérivé monobromé analogue aux autres.

Quand on chauffe le camphre de ce bornéol avec du brome, on obtient un dégagement d'acide bromhydrique, et le produit de la réaction se prend en une masse butyreuse se séparant, par des cris-

ta llisations dans l'alcool, en un camphre monobromé fondant à 75° en petite quantité et en un produit fondant au-dessous de 50°.

L'oxydation du camphre de succin donne un acide qui fond à 202° et est moins soluble dans l'eau que les acides camphoriques droits et gauches.

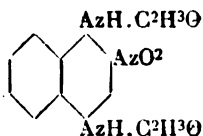
Des nombreux points de fusion et pouvoirs rotatoires fournis dans le mémoire, on peut conclure que les dérivés du camphol de Bornéo et ceux du camphre ordinaire sont identiques; que tous les bornéols sont *chimiquement* identiques; au point de vue physique, les uns sont dextrogyres, d'autres lévogyres : $(\alpha)_D = \pm 37^\circ$; enfin le bornéol de succin semble être constitué en majeure partie par un bornéol racémique mélangé au bornéol droit.

P. A.

Action des alcalis sur les acétanilides et naphthalides nitrés; S. KLEEMANN (D. ch. G., t. 19, p. 334). —

Diacéto- α (para)-naphtylènediamine. — Ce dérivé s'obtient en chauffant pendant vingt minutes du chlorhydrate d' α -amido-acétonaphtalide avec de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique en excès. On reprend par l'eau, on neutralise par l'ammoniaque. La partie insoluble est lavée avec de l'eau, puis de l'alcool et on la dissout dans l'acide acétique cristallisable. C'est de la diacéto- α (para)-naphtylènediamine $C^{10}H^6(AzH.C^2H^3O)^2$, fusible vers 303°.

Traitée par l'acide nitrique, elle se convertit en un dérivé nitré $C^{10}H^5.AzO^2.(AzH.C^2H^3O)^2$ jaune clair, qui fond à 295°. Ce dernier, chauffé quelques heures avec de l'acide azotique étendu, donne de l'acide phtalique. Par suite, sa formule de constitution est



La nitrodiacétonaphtylènediamine se dissout sans altération dans les alcalis. Les autres corps nitro-acétyliques se comportent de même. La facilité avec laquelle ils se dissolvent et se saponifient dépend de la position de AzO^2 par rapport au groupe acétamidi-que. Ainsi dans ces conditions on transforme l'orthonitracétanilide en orthonitraniline, la méthanitroparacétotoluide en méthanitroparacétotoluidine, la paranitracétanilide en paranitraniline, la méthanitracétanilide en méthanitraniline.

L'acétanilide résiste donc à froid à l'action de la potasse; il en est de même de ses composés ortho- et paranitrés. La présence de ce

groupe AzO^2 affaiblit le pouvoir basique des nitra-nines acétyliques.

Ces remarques s'étendent à la série de la naphthaline. L'orthonitro- β -acétonaphtalide, dissoute dans la potasse, se convertit en α -orthonitro- β -naphthylamine; l'acétonitronaphtalide fournit de la nitronaphtylamine.

A. B.

Sur les acides benzoquinonecarboniques; J. U. NEF (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 337, p. 1 à 39). — Ce mémoire comprend les résultats déjà publiés par l'auteur dans diverses notes (t. 46, p. 91 et 444; t. 47, p. 266) et quelques indications nouvelles. Le *quinonedurylate d'éthyle* $\text{C}^6(\text{CH}^3)^3\text{O}^2.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, préparé à l'aide du sel d'argent, cristallise en aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 51° , sublimables, inodores. Il est converti par l'acide sulfureux à 60° , en éther dioxydurylique $\text{C}^6(\text{CH}^3)^3(\text{OH})^2.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, qui se présente en aiguilles incolores, fusibles à 109° .

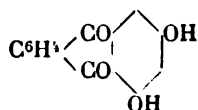
L'acide quinonedurylique est décomposé par l'acide azotique; il y a dégagement de CO^2 et formation de *nitropseudocumone* $\text{C}^6(\text{CH}^3)^3.\text{AzO}^2.\text{O}^2$, lamelles d'un jaune d'or, fusibles à 113° . L'hydroquinone correspondante, obtenue par l'action de l'acide sulfureux, fond à 106° , et cristallise en aiguilles d'un jaune d'or.

Le composé décrit comme azopyromellitate tétréthylque constitue réellement le diamidopyromellitate $\text{C}^6(\text{AzH}^2)^2.(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^4$; il possède la couleur rouge de feu de l'éther p.-diamidotéréphthalique décrit par M. Baeyer. Traité à 140° par l'anhydride acétique, il fournit un dérivé diacétylé qui cristallise en tables rhombiques et qui fond à 149° .

L'acide hydroquinonetétracarbonique ou dioxyppyromellitique, obtenu par saponification de son éther et purifié en passant par le sel de plomb, cristallise en aiguilles aplaties jaunâtres, ayant pour composition $\text{C}^6(\text{OH})^2(\text{CO}^2\text{H})^4 + 1,5 \text{H}^2\text{O}$. Il n'est pas converti par oxydation en acide quinonetétracarbonique et se forme même par la saponification de l'éther de ce dernier acide.

ED. W.

Synthèse de la xanthopurpurine et de la purpurine; E. NOAH (*D. ch. G.*, t. 19, p. 332). — Les acides benzoïque et dioxybenzoïque symétrique (voir la note précédente) ne donnent que deux produits de condensation : une tétraoxy-anthraquinone, l'anthrachryson, et une dioxy-anthraquinone, la xanthopurpurine, dont la formule est :



La réaction s'accomplit au bout de sept heures vers 110°. On verse la masse dans l'eau, qui sépare les oxy-anthraquinones. Si, à ce moment, on reprend par l'éther, ce dissolvant laisse l'anthrachryson et s'empare des acides benzoïque et dioxybenzoïque non attaqués et de la xanthopurpurine; on évapore à siccité, on chauffe pour sublimer l'acide benzoïque et on traite par la benzine, qui ne dissout que la xanthopurpurine. Ce corps fond vers 264° et se sublime en aiguilles jaune rouge. Avec l'anhydride acétique, elle se convertit en un dérivé diacétylique, fusible à 183°.

La caractéristique de la xanthopurpurine est sa transformation en purpurine. Il suffit de la chauffer avec de la potasse et un peu d'eau.

A. B.

Synthèse de dérivés du furfurane dans la série de la naphthaline, A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1290).

— *Acide β -éthylméthylcoumarilique* $C^8H^4O(CH^3)(COOC^2H^5)$. — Il prend naissance dans l'action du phénate de sodium sur l'éther acétylacétique monochloré, en opérant comme il suit :

On dissout le phénol dans la quantité correspondante calculée d'éthylate de sodium; on dessèche le produit à 100-110° dans un courant d'hydrogène et on l'additionne d'éther acétylacétique monochloré préparé par l'action du chlorure de sulfuryle sur l'éther acétylacétique.

Suivant que le phénate de soude est aggloméré ou pulvérisé, la réaction s'accomplit avec plus ou moins de violence; il est quelquefois nécessaire de la déterminer en chauffant légèrement. Souvent le dégagement de chaleur est tel qu'il faut refroidir.

Lorsqu'on juge que l'opération est terminée, on ajoute un grand excès d'eau et on agite avec de l'éther. La dissolution éthérée, soumise à la distillation, abandonne une huile noire, qui a pour composition $CH^3-CO-CH(OC^2H^5)COOC^2H^5$. Cette huile, qui se dissout à froid dans les alcalis, n'est ni distillable ni cristallisable; on ne peut donc la purifier. Ce produit est refroidi, puis additionné de son volume d'acide sulfurique concentré; après quelques heures on ajoute de l'eau, qui précipite une matière huileuse, soluble dans l'éther anhydre et que ce dissolvant abandonne à l'état cristallisé. Les cristaux sont décolorés par un traitement au noir animal et purifiés par plusieurs cristallisations dans la benzine: ils constituent l'*acide β -éthylméthylcoumarilique*. Ce corps se présente en grandes tables rhombiques, fusibles à 51° et distillables sans décomposition à 290°; les alcalis étendus ne l'altèrent pas; les acides déterminent dans ses dissolutions un précipité flocon-

neux abondant. La dissolution de ce précipité dans de l'alcool à 50 centièmes abandonne par évaporation des aiguilles pelucheuses, qui sublimées fournissent des prismes brillants constituant l'acide β -méthylcoumarilique, $C^8H^4O(CH^3)(COOH)$. — Ce corps se sublime presque sans décomposition. Chauffé brusquement, il fond à 188-189° et se dédouble complètement en acide carbonique et en méthylcoumarone. Ses sels sont pour la plupart bien caractérisés :

Sel de potassium : $C^{10}H^7KO^3 + H^2O$, jolies aiguilles, perdant leur eau de cristallisation à 110°.

Sel d'ammonium : $C^{10}H^7(AzH^4)O^3 + H^2O$, aiguilles groupées en rosettes, perdant leur eau de cristallisation à 110°.

Sel de baryum : $(C^{10}H^7O^3)^2Ba + 3H^2O$, grands cristaux brillants, perdant leur eau de cristallisation à 130°.

Sel d'argent $C^{10}H^7AgO^3$, prismes microscopiques anhydres.

β -méthylcoumarone C^9H^8O . Il se produit, comme il a été dit plus haut dans la décomposition pyrogénée de l'acide β -méthylcoumarilique, et il suffit pour le préparer de soumettre ce dernier corps à la distillation sèche ; la réaction est la suivante :



Il est en cristaux incolores, doués d'une faible odeur de naphthaline, insolubles dans les alcalis ; la vapeur d'eau l'entraîne ; il fond à 188-189° comme l'acide. P. C.

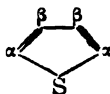
Sur l'acide α -thiophénique et ses relations avec les acides carbonés normaux du thiophène ; V. MEYER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 236, p. 200 à 224). — La structure admise pour le thiophène ne prévoit que deux acides ; néanmoins on en connaît trois, dont deux, β et γ ont une constitution établie par leur mode de formation. L'auteur a montré récemment (t. 46, p. 686) que les dérivés de l'acide α paraissent identiques avec ceux de l'acide β , et qu'ils n'en diffèrent qu'en ce qu'ils régénèrent, les premiers l'acide α ; les seconds l'acide β . C'est ce que l'auteur met de nouveau en évidence, en étudiant à ce point de vue les amides, les nitriles, les acétones, les sels de ces deux acides.

L'acide β (fusible à 126°,5) s'obtient très facilement en oxydant l'acétylthiophène $C^4H^3S.CO.CH^3$ par le permanganate. L'acide α est plus difficile à obtenir. Il se produit à l'aide du nitrile du thiophène $C^4H^3S.CAz$ (t. 41, p. 134) ; il fond à 118°, mais se ramollit déjà à 115° d'une manière caractéristique. En outre, l'acide α est notablement plus soluble que l'acide β (dans le rapport de 5,8 à 4,45).

L'acide α se produit aussi par oxydation du thiotolène (méthylthiophène) de goudron de houille; or, ce thiotolène est un mélange de deux isomères β et γ ; on pouvait donc se demander si l'acide α n'est pas lui-même un semblable mélange, quoiqu'on n'ait pas pu l'obtenir en faisant cristalliser ensemble les acides β et γ . Dans le fait, l'expérience a montré qu'on obtient l'acide α en oxydant un mélange de thiotolènes β et γ . Si l'on oxyde un mélange de 1 partie de β -thiotolène et de 2 parties de γ -thiotolène, on obtient un acide α fusible de 113 à 114° suivant les portions de la cristallisation (fractionnée en cinq portions); sa solubilité était de 5,6. En partant d'un mélange à parties égales, l'acide produit fondait à 121°, quelle que fut la fraction de cristallisation examinée; sa solubilité était de 4,85.

Enfin, un mélange de 2 parties de β -thiotolène et de 3 parties de γ -thiotolène a fourni un acide thiophénique se ramollissant à 115°, fusible à 118-118°,5, d'une solubilité de 5,7, par conséquent offrant les caractères de l'acide α -thiophénique obtenu par le nitrile du thiophène.

La nature complexe de l'acide α étant ainsi établie, il convient de modifier la nomenclature des dérivés de substitution du thiophène et de désigner par α ceux dans lesquels la substitution est voisine du soufre, et par β les autres



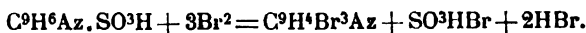
L'acide β -thiophénique devient ainsi l'acide α , et l'acide γ , l'acide β . Cette tendance à la cristallisation simultanée des isomères paraît assez générale dans les dérivés du thiophène.

ED. W.

Sur les acides quinoléylsulfonés; action du brome; Ad. CLAUS et P. KÜTTNER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2882). — Dans une dissolution aqueuse d'acide quinoléyl-o-sulfoné fortement refroidie, on verse du brome goutte à goutte, et on agite. Il se forme un précipité jaune, et le brome est absorbé jusqu'à ce que l'on ait ajouté 1 molécule de brome pour 1 molécule d'acide. Ce précipité ne peut être ni lavé ni séché sans altération. Il se dissout à chaud dans l'eau et dans l'alcool; mais par évaporation de ses solutions il perd du brome en régénérant l'acide quinoléyl-o-sulfoné. C'est donc probablement un produit d'addition.

Si l'on fait réagir au bain-marie 3 molécules de brome sur 1 mo-

lécule d'acide quinoléyl-o-sulfoné, on obtient de la *tribromoquinoléine* :

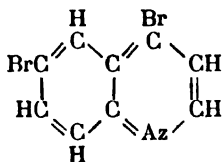


Cecomposé se sublime très facilement en fines aiguilles blanches; c'est le meilleur moyen de le purifier. Il se dissout dans l'éther, l'alcool, le chloroforme; il est insoluble dans l'eau. Il fond à 198°. Les sels de la tribromoquinoléine n'ont pu être préparés.

Lorsqu'on soumet à l'action du brome une solution aqueuse d'acide quinoléyl-p-sulfoné, il se forme un précipité jaune. On le lave, on le dissout dans un acide concentré, d'où on le précipite par l'eau à l'état de masse blanche, soluble dans l'éther, fusible à 124°. Pour une molécule d'acide p-sulfoné, il faut employer 2 molécules de brome; ce corps est la *dibromoquinoléine* $C^9H^5Br^2Az$.

Le permanganate de potassium la transforme en un acide monobromopyridinedicarbonique et en un autre produit d'oxydation qui semblerait être un acide oxalylbromanthranilique.

La formule de constitution de cette dibromoquinoléine paraît être :



Lorsqu'on ajoute plus de deux molécules de brome à une molécule d'acide quinoléyl-p-sulfoné en solution aqueuse refroidie et qu'on agite fortement, on a une nouvelle *tribromoquinoléine*. On la sépare de la dibromoquinoléine par l'éther qui dissout facilement celle-ci, tandis que l'autre y est peu soluble.

Ce nouveau corps tribromé se prépare encore plus facilement en chauffant au bain-marie, en tube scellé, une molécule d'acide quinoléyl-p-sulfoné et trois molécules de brome. Il se forme une masse rouge que l'on dissout dans un acide concentré, d'où l'on précipite par l'eau la tribromoquinoléine; on la purifie par sublimation. Elle fond à 170°. Elle est donc certainement différente de celle que nous avons décrite plus haut.

Le groupe sulfoné de ces acides ortho et para s'élimine toujours par l'action du brome. Il en est de même lorsque l'on nitre ces acides.

En effet, chauffés en tube scellé à 160° pendant quatre heures avec de l'acide azotique fumant, ils se changent en un composé

soluble dans l'alcool, fusible à 89° , qui est de l'*orthonitroquinoléine* $C^9H^6(AzO^2)Az$.

Le groupe AzO^2 prend simplement la place de SO^3H sans aucune autre substitution.

A. B.

Sur l'éthyl iodure de spartéine; Eug. BAMBERGER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 225, p. 368 à 376). — Cette base, que M. Stenhouse a retirée il y a longtemps du *Spartium Scoparium*, distille, d'après l'auteur, à $311-311^{\circ},5$, sous une pression de 723 millimètres ($287^{\circ},8$, d'après Stenhouse). Son *sulfate*, qui est très soluble, cristallise en prismes incolores et limpides, ayant pour composition $C^{15}H^{26}Az^2.SO^4H^2$. Le *mono-iodhydrate* $C^{15}H^{26}Az^2.HI$, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, cristallise par évaporation en tables quadratiques brillantes. Il existe un diiodhydrate, non analysé, en petites aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau.

L'*iodéthylate* renferme bien, comme l'a indiqué M. Mills, $C^{15}H^{27}(C^2H^5)Az^2.I^2$; c'est donc un *iodhydrate*. Il se forme lorsqu'on chauffe à 100° des volumes égaux de spartéine et d'iode d'éthyle avec de l'alcool. Il cristallise en prismes incolores clinorhombiques ou orthorhombiques, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'éther. Traité par la soude en excès, cet iodhydrate fournit une huile, que l'éther dédouble en spartéine qui s'y dissout, et en cristaux qui sont sans doute l'*éthyl-iodate* proprement dit $C^{15}H^{26}Az^2.C^2H^5I$. On obtient celui-ci en traitant directement la spartéine par l'iodure d'éthyle, sans l'intervention d'un dissolvant. Il cristallise dans l'eau en prismes volumineux, insolubles dans l'éther et dans la soude; cette dernière le sépare de sa solution aqueuse en flocons cristallins.

L'*iodométhylate* $C^{15}H^{26}Az^2.CH^3I$ se produit soit directement, soit en présence d'alcool méthylique. Il cristallise dans ce dernier en tables brillantes, orthorhombiques; faces p , $b^{1/2}$, m et h^1 , rapport des axes = $0,8989 : 1 : 1,6009$. Le *méthylhydrate*, obtenu par l'action de l'oxyde d'argent, est une masse déliquescente, très alcaline, avide d'acide carbonique; le *carbonate* est cristallisable.

Oxydée par le permanganate, la spartéine donne surtout de l'acide oxalique en même temps qu'un autre acide, sans doute carbopyridique; il se produit en outre une forte odeur d'acétamide.

ED. W.

Sur le cinchol; O. HESSE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 224, p. 375). — L'acétate de cinchol (t. 45, p. 852) cristallise non seu-

lement en aiguilles, mais aussi en lamelles, comme l'acétate de cholestol de M. Liebermann. Ces lamelles se produisent lorsqu'on conserve les aiguilles pendant quelques jours dans leur eau-mère. Par une nouvelle cristallisation, elles reproduisent des aiguilles. Cet éther fond à 123-124°, et non à 109°, qui est le point de fusion du propionate.

L'auteur regarde le cholestol de M. Liebermann comme identique avec l'oxyquinoterpène de M. Liebermann (t. 46, p. 411).

ED. W.

Recherches sur la strychnine (III); W.-F. LOEBISCH et P. SCHOOP (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 609-617). — Lorsqu'on chauffe dans le vide, à la température de fusion du plomb, un mélange intime de strychnine (10 p.) et de poudre de zinc (100), cet alcaloïde perd un atome d'oxygène : il se dégage d'abord un peu d'hydrogène, puis il distille un liquide jaune, huileux (40 0/0 de la strychnine employée). Ce produit, purifié par simple dissolution dans l'éther et évaporation, se présente sous la forme d'une masse solide, brunâtre, ayant pour formule $C^{21}H^{32}Az^{2}O$. Il est soluble dans l'alcool, avec fluorescence bleue; il se dissout bien dans les acides concentrés et dans l'acide acétique cristallisable, et est insoluble dans l'eau et dans les acides minéraux dilués.

Traité par l'acide sulfurique et le dichromate, le nouveau composé ne donne pas la réaction colorée de la strychnine; oxydé par une solution acétique d'acide chromique, il donne des flocons amorphes, jaunes.

Lorsqu'on chauffe au rouge, à la pression ordinaire, un mélange intime de strychnine avec dix fois son poids de poudre de zinc, en faisant passer les produits volatils sur de la poudre de zinc chauffée au rouge, on obtient de l'hydrogène, de l'éthylène, de l'acétylène, de l'ammoniaque, une trace d'une base organique à odeur de quinaldine, enfin une petite quantité de carbazol. La brucine fournit également du carbazol dans les mêmes conditions; la quinine, au contraire, n'en donne pas trace.

La distillation sèche de la strychnine dans le vide fournit à peu près les mêmes produits que l'opération précédente : de l'hydrogène, de l'éthylène, de l'acétylène, de l'ammoniaque, du carbazol; il se forme en outre un produit solide, différent du carbazol, qui n'a pu encore être nettement caractérisé, et une petite quantité d'une base qui paraît appartenir à la série du pyrrol. AD. R.

CHIMIE BIOLOGIQUE.

Synthèse de l'acide phénacéturique ; E. HOTTER
 (*D. ch. G.*, t. 19, p. 81). — Après quelques essais infructueux, l'auteur s'est arrêté à la méthode suivante. Une solution sodique de glycocolle est additionnée de chlorure de phénylacétyle, et la solution filtrée est traitée par l'acide chlorhydrique ; le précipité ainsi obtenu est séché et épuisé par l'éther qui dissout l'acide phénylacétique régénéré dans la réaction ; le résidu, insoluble dans l'éther, est enfin traité par l'alcool, et la solution alcoolique abandonnée à l'évaporation. On obtient ainsi l'acide phénacéturique $C^{10}H^{11}AzO^3$ en cristaux fusibles à 142° . Cet acide a été caractérisé par sa transformation en sel de cuivre $(C^{10}H^{10}AzO^3)^2Cu, H^2O$, et en éther éthylique $C^{10}H^{10}AzO^3 \cdot C^2H^5$; ce dernier composé cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 79° , peu solubles dans l'éther et dans la benzine, insolubles dans le sulfure de carbone. AD. F.

REVUE DES BREVETS

Brevets allemands.

38444. — *Certificat d'addition au brevet 22516 du 20 octobre 1882. — Perfectionnements apportés au procédé de séparation, et de purification de la graisse de suint sous la forme d'un hydrate dit « lanoline ».* — *Fabrique par actions de produits chimiques à Berlin,* — 17 novembre 1885. — La lanoline brute, purifiée par un traitement à l'alcool, ainsi qu'il est dit dans le brevet principal, est épuisée par l'acétone ; cette dernière dissout la lanoline seule, en laissant les savons et les impuretés. Par évaporation des dissolvants, on obtient la matière grasse à l'état de pureté, qu'on transforme en lanoline par malaxage avec l'eau. On peut encore effectuer l'épuisement avec des hydrocarbures aromatiques ou avec les alcools isobutyliques et amyliques et le sulfure de carbone, et précipiter les savons par addition d'acétone. — Finalement, on peut dissoudre la lanoline commerciale dans l'acétone et ajouter les sels métalliques nécessaires à la précipitation des savons.

38467. — *Certificat d'addition au brevet 32083 du 25 septembre 1884. — Procédé pour la préparation d'éthers d'acides*

résiniques qui remplacent les résines dans la fabrication des laques et des vernis. — E. SCHAAAL à Feuerbach près Stuttgart. — 5 mai 1886. — Au lieu d'éliminer les parties les plus volatiles des acides résiniques par distillation, comme cela est indiqué dans le brevet principal, on peut effectuer cette séparation seulement après l'éthérification. On transforme donc les acides primitifs en éthers par l'action des alcools ou des phénols, et on les sépare ensuite les uns des autres par la distillation.

38468. — *Préparation d'un savon sans formation d'un alcali libre.* — G.-A. MANGOLDT à Francfort-sur-Mein. — 7 mai 1886. — Par l'emploi d'un savon composé de deux équivalents de base, 1 équivalent d'acide gras et 2 équivalents d'acide carbonique, on n'attaque en aucune façon les objets soumis au nettoyage. Pour préparer le savon, on ajoute aux sels des acides gras, une quantité de carbonate alcalin telle que la base combinée à l'acide gras soit saturée par de l'acide carbonique. De cette manière, en dissolvant le savon dans l'eau, on n'obtient, par la dissociation des sels des acides gras, que des carbonates alcalins et non des alcalis libres.

G. DE B.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 27 MAI 1887.

Présidence de M. SILVA.

Est nommé membre résidant :

M. F. WEIL, ingénieur des arts et manufactures, 13, rue des Petites-Écuries.

Sont nommés membres non résidants :

M. E. SIMON, pharmacien à Belfort, faubourg de France.

M. FRANCISCO JOSE D'ANDRINI, pharmacien, Foz do Douro, à Porto (Portugal).

M. E. PHILLIPS, Wokingham Road, London.

M. THOMAS PALMER, 22, North Irout Street (Philadelphie).

Est présenté pour devenir membre non résidant :

M. MONNET, à la Plaine, près Genève, présenté par MM. PERRUSSEL et HANRIOT.

M. GRIMAUX et M. CLOEZ établissent l'identité des bromures $C^4H^6Br^4$ obtenus avec les huiles de gaz comprimé ou avec l'érythrène. Le bromure d'érythrène se transforme par la distillation en un isomère fusible à $37^{\circ},5$. La potasse alcoolique fournit l'érythrène bibromé $C^4H^4Br^2$, qui donne avec le brome le dibromure $C^4H^4Br^2, Br^2$ fusible à 67° , et le térabromure $C^4H^4Br^2, Br^4$ fusible à 170° .

M. VERNEUIL présente un mémoire de M. LAUGIER sur l'action, en tubes scellés, du bioxyde de manganèse hydraté sur l'acide sélénieux ; il décrit plusieurs composés bien cristallisés répondant aux formules $Mn^2O^3, 4SeO^2$; $Mn^2O^3, 2SeO^2$; $Mn^2O^3, 3SeO^2$.

M. LE CHATELIER a appliqué aux argiles la méthode qu'il a précédemment décrite pour étudier les réactions qui se passent à température élevée. En les chauffant d'une manière régulière, et notant les températures auxquelles il y a absorption ou dégagement

de chaleur, il a pu classer les argiles en cinq grandes classes, dont les corps suivants sont les représentants :

	Dégagement de chaleur.	Absorption de chaleur.
Pyrophyllite $4\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{HO}$	820°	"
Kaolin $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{HO}$	750°	1000°
Allophane $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Aq.}$	220°	1000°
Montmorillonite $4\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{HO}, \text{Aq.}$	230-650°	"
Halloysite $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{HO}, \text{Aq.}$	220-700°	1000°

M. COLSON rappelle que l'analyse, le point de fusion et la ressemblance extérieure a conduit Henninger à rapprocher la bromhydrine de l'érythrite de bromure de crotonylène de M. Caventou. M. Colson ayant admis l'identité de ces deux corps a fait connaître à la Société chimique, en 1886, l'existence de deux hexabromures d'érythrène que, depuis, il a reproduit en partant du bromure de M. Caventou. Dans le but d'obtenir des nitrobromures de même constitution que ces hexabromures. M. Colson a étudié les réactions que donne le bromure d'érythrène en présence de l'acide nitrique fumant : il a constaté que cet éther tétrabromhydrique ne fait plus aussi nettement que les éthers bromhydriques monoatomiques la double décomposition avec les sels d'argent ou de plomb. Dans la note où M. Colson a publié ces résultats se trouve aussi la description d'une base procédant du bromure d'érythrène et de l'aniline.

M. Colson continue l'étude de l'action de l'aniline et de la toluidine sur les bromures d'érythrène et de butylène.

M. MAUMENÉ, à propos d'une note récemment publiée par MM. Varet et Vienne, propose de modifier de la façon suivante les formules qu'ils ont obtenues : $\text{C}^{28}\text{H}^{44}$ pour le corps liquide et $\text{C}^{42}, 2\text{H}^{81}, 2$ pour le corps solide obtenu dans la même réaction.

A propos d'une communication précédente de M. Le Chatelier, M. Maumené fait observer que l'action de l'acide sulfurique à froid sur le cuivre donne naissance, au bout de quelques jours, à un précipité brun de sous-sulfure de cuivre Cu_2S .

Remarquant ensuite que l'arséniate de soude cristallisé contient des quantités d'eau variables entre 42,6 et 57,45 0/0, il en conclut : que c'est un mélange d'hydrates et que l'état cristallin n'est pas suffisant pour garantir la simplicité et la pureté d'une espèce chimique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 80. — Action de l'acide sélénieux sur le bioxyde de manganèse ; par M. P. LAUGIER.

L'analogie qui existe entre les composés du sélénium et du soufre m'a engagé à rechercher s'il n'existerait pas un produit oxygéné Se^2O^5 correspondant à S^2O^5 , obtenu, comme on sait, en faisant agir l'acide sulfureux sur le bioxyde de manganèse. De nombreux essais exécutés dans cette voie ne m'ont donné aucun résultat quant à ce corps; je n'ai obtenu que quelques composés nouveaux, combinaisons de l'acide sélénieux avec le sesquioxyde de manganèse, qui font l'objet de cette note.

L'acide sélénieux en dissolution concentrée agissant sur le bioxyde de manganèse naturel finement pulvérisé, l'attaque très peu, même après une ébullition prolongée; et l'on obtient une matière orangée, cristalline, mélangée à un grand excès de bioxyde non attaqué dont il est impossible de la débarrasser; on trouve en même temps dans le liquide, outre de l'acide sélénieux en excès, de petites quantités de séléniate de protoxyde de manganèse. La même attaque faite en tube scellé et chauffé à 140° pendant huit heures est aussi incomplète.

Le bioxyde de manganèse hydraté, obtenu en versant du chlorure de manganèse dans une dissolution de permanganate de potasse en excès, lavé à l'eau froide, desséché à la température ordinaire, est au contraire très facilement attaqué par l'acide sélénieux. Le mélange s'échauffe un peu et il se produit une dissolution brune (analogue à la dissolution de MnO^2 dans HCl) qui se décompose presque immédiatement en une matière jaune orangé et en séléniate de protoxyde de manganèse qui reste en dissolution.

Cette solution brune paraît renfermer du sélénite de bioxyde de manganèse; en effet, il ne se dégage pas d'oxygène pendant la réaction et l'on ne trouve du séléniate de manganèse que lorsqu'elle s'est décomposée. On sait que M. Fremy a déjà obtenu une combinaison du bioxyde de manganèse avec l'acide sulfurique.

Le corps jaune orangé lavé à l'eau chaude et desséché à 100° renferme de l'acide sélénieux et du sesquioxyde de manganèse; mais il n'est pas pur et renferme toujours un excès de bioxyde de manganèse qui a échappé à l'action de SeO^2 et qui se trouve emprisonné par lui.

Pour préparer cette matière pure, le meilleur moyen est de

chauffer en tube scellé à 140° , pendant huit heures, 1 équivalent de $\text{MnO}^2\text{4HO}$ avec 6 équivalents de SeO^3 dissout dans 500 grammes d'eau. On obtient ainsi un corps beaucoup plus rouge et plus dense, qui se laisse mieux laver et qui présente les propriétés suivantes après avoir été desséché à 100° . Il est insoluble dans l'eau; les acides sulfurique et azotique concentrés ne l'attaquent pas à froid; ces mêmes acides étendus de trois fois leur volume d'eau ne l'attaquent pas à l'ébullition; l'acide sulfureux se dissout et précipite ensuite du sélénium; l'acide chlorhydrique l'attaque très facilement à froid avec dégagement de chlore; les dissolutions alcalines le décomposent en sesquioxyde de manganèse et acide sélénieux; chauffé vers 200° il ne perd pas d'eau; vers 600° il perd de l'acide sélénieux et il reste, comme résidu, une poudre rose qui est soluble dans l'eau et qui est du séléniate de protoxyde de manganèse.

L'analyse a donné :

Mn^2O^3	26.220	26.192
SeO^2	73.780	73.732
	99.980	99.924

Ce composé aurait donc pour formule $\text{Mn}^2\text{O}^3, 4\text{SeO}^2$; la théorie donne pour cette formule.

Mn^2O^3	26.211
4SeO^2	73.789
	100.000

Ce sélénite acide de manganèse chauffé en tube scellé pendant quatre heures à 140° avec de l'eau se décompose en donnant un nouveau corps cristallisé en petits prismes verts, du séléniate de protoxyde de manganèse et de l'acide sélénieux.

Ce corps soumis à l'analyse a donné :

Mn^2O^3	41.425	41.502
SeO^2	58.381	58.395
	99.806	99.897

Ce corps aurait pour formule $\text{Mn}^2\text{O}^3, 2\text{SeO}^2$; c'est un sélénite basique de sesquioxyde de manganèse; la théorie donne pour cette formule.

Mn^2O^3	41.535
2SeO^2	58.465
	100.000

Ce sélénite est, comme le précédent, insoluble dans tous les réactifs cités plus haut; seuls, l'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de chlore, l'acide sulfureux avec dépôt de sélénium; les dissolutions alcalines le décomposent en sesquioxyde de manganèse et en acide sélénieux; chauffé vers 600° il ne donne pas de SeO_2 .

On peut obtenir ce sélénite directement en chauffant, pendant six heures, en tube scellé, à 140° 1 équivalent de $\text{MnO}_2 \cdot 4\text{HO}$ avec 4 équivalents d'acide sélénieux en dissolution concentré.

Enfin si l'on abandonne ce sélénite basique pendant un mois avec un excès d'acide sélénieux en dissolution, il absorbe une partie de cet acide et se transforme en un nouveau corps rouge, assez bien cristallisé, dont les propriétés ne diffèrent pas beaucoup des deux précédents; il est hydraté et il perd toute son eau vers 200°; à une plus haute température, vers 600°, il perd de l'acide sélénieux et redonne le sélénite basique $\text{Mn}^{2+}\text{O}^{3-}2\text{SeO}_2$.

A l'analyse on trouve :

HO.....	16.625
$\text{Mn}^{2+}\text{O}^{3-}$	27.120
SeO_2	56.065
	99.810

Ce qui correspond à la formule $\text{Mn}^{2+}\text{O}^{3-}, 3\text{SeO}_2, 5\text{HO}$; c'est le sélénite neutre de sesquioxyde de manganèse.

La théorie donne :

5HO.....	16.610
$\text{Mn}^{2+}\text{O}^{3-}$	27.016
3 SeO_2	56.374
	100.000

On voit par ces recherches que l'acide sélénieux est très difficilement oxydé par le bioxyde de manganèse, et que, lorsque cette oxydation se produit, elle n'est qu'une action secondaire provenant de la décomposition soit du sélénite de bi-oxyde de manganèse, soit de $\text{Mn}^{2+}\text{O}^{3-}, 4\text{SeO}_2$ par voie sèche ou par voie humide.

(Ce travail a été fait au laboratoire de M. Fremy, au Muséum d'histoire naturelle.)

N° 90. — Action de l'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium; par MM. Raoul VARET et G. VIENNE.

Nous avons entrepris l'étude de l'action de l'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, afin de comparer

les résultats fournis par la méthode de synthèse de MM. Friedel et Crafts à ceux qu'avait obtenus M. Berthelot par la voie pyrogénée.

En effet, il était intéressant non seulement de voir comment se ferait la fixation de l'acétylène sur la benzine, mais aussi, comme cette fixation se fait avec un dégagement de chaleur assez considérable (55 cal. par molécule d'acétylène, ainsi qu'il résulte des expériences de M. Berthelot), de rechercher si, dans ces conditions, le chlorure d'aluminium n'exercerait pas une action destructive, susceptible de transformer les carbures formés C^2H^2 en carbures moins riches en hydrogène. Telle eût été la transformation du diphenyléthane $C^{20}H^{14}$ en stilbène $C^{20}H^{12}$, ou en anthracène $C^{20}H^{10}$, celle de l'hydrure de naphthaline en naphthaline; en supposant, bien entendu, que ces produits eussent pris naissance dans le cours de la réaction.

Dans 200 grammes de benzine cristallisable, tenant en suspension 50 grammes de chlorure d'aluminium anhydre, on a fait passer un courant d'acétylène, pendant dix jours, à raison de cinq heures par jour. Au moment de la mise en marche de l'expérience, on chauffait doucement le ballon; on interrompait ensuite le feu, la masse s'échauffant d'elle-même.

Les produits de la réaction ont été repris par l'eau, afin d'éliminer le chlorure d'aluminium; l'eau a été décantée et le liquide huileux a été lavé avec une faible lessive de soude, puis agité avec de l'eau; on l'a ensuite soumis à de nombreuses distillations fractionnées. Après plusieurs rectifications sur le chlorure de calcium fondu, on a obtenu les trois portions suivantes :

	Pour 100.
143-145° liquide à la température ordinaire.....	80
265-270° liquide à la température ordinaire.....	15
280-286° solide à la température ordinaire, fusible à 53°..	5

Cinnamène. — Le premier produit a été caractérisé comme cinnamène par les propriétés suivantes. L'analyse a donné :

		Théorie.
C.....	92.03	92.31
H.....	7.81	7.69
	99.84	100.00

La densité de vapeur, prise par le procédé de Dumas, a été trouvée égale à 3,42; la densité théorique est égale à 3,601. Ce liquide fixe le brome à froid en formant le bromure $C^{16}H^8Br^2$. Corps blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'où il cristallise en fines aiguilles transparentes, il fond

vers 67° et reste en surfusion jusqu'à 25°, il bout à 200°; il est doué d'une odeur piquante et produit une vive irritation des yeux.

Avec le chlore, on obtient une huile brune ayant une odeur analogue à celle du bromure; c'est le chlorure $C^{16}H^8Cl^2$ mêlé avec ses dérivés chlorés.

Diphénylthane, dicrésyles. — La partie passant entre 265 et 270°, et restant liquide à la température ordinaire, est probablement un mélange de diphénylthane et des dicrésyles liquides, carbures isomères en $C^{28}H^{14}$. L'analyse a donné :

		Théorie.
C.....	91.98	92.31
H.....	8.23	7.69
	100.21	100.00

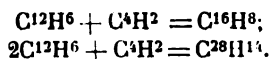
La densité de vapeur a été trouvée égale à 6,65. La densité théorique des carbures $C^{28}H^{14}$ est 6,30.

Dibenzyle $C^{28}H^{14}$. — La portion passant entre 283 et 286° se solidifiait à la température ordinaire. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, nous avons obtenu un corps blanc, cristallisé en aiguilles, lequel fond vers 53° et bout à 284°.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6,60 (sa densité théorique est 6,30).

En solution étherée, il fixe le brome sans dégagement d'acide bromhydrique; en suspension dans l'eau, il y a encore fixation de brome, mais cette fois il y a dégagement d'acide bromhydrique.

En résumé, lorsqu'on fait agir l'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, les deux réactions suivantes se passent :



La première réaction donne le cinnamène $C^{16}H^8$; la seconde, le diphénylthane, les dicrésyles liquides et le dibenzyle, corps qui sont isomères.

On n'obtient ni hydrure de naphthaline $C^{20}H^{10}$, ni le carbure $C^{24}H^{12}$, corps qui sont intermédiaires entre le cinnamène et les carbures $C^{28}H^{14}$, ce qui montre que la réaction a lieu comme nous l'avons indiqué plus haut.

La formation du cinnamène ou styrolène ainsi obtenu avec le concours du chlorure d'aluminium répond à la synthèse directe de ce carbure au moyen de la benzine et de l'acétylène, réalisée par M. Berthelot; celle du diphénylthane, à la synthèse pyrogénée de l'anthracène au moyen des mêmes composants.

N° 91. — Sur deux camphres mononitrés isomériques dérivés du camphre ordinaire; par M. P. CAZENEUVE.

Les deux camphres chloronitrés isomériques, en solution dans l'alcool ordinaire, chauffés avec du zinc, du cuivre, du fer et les alcalis, donnent l'un et l'autre deux mêmes camphres mononitrés qui restent en combinaison avec le métal en même temps qu'il se forme des chlorures.

$C^{10}H^{14}Cl(AzO^2)O$ devient $C^{10}H^{14}M(AzO^2)O$, puis, finalement, $C^{10}H^{15}(AzO^2)O$, lorsqu'on décompose le nitrocamphre métallique, véritable sel, par un acide.

I. — Nous avons constaté que la pile zinc-cuivre donnait les rendements les plus considérables. La poudre de zinc donne beaucoup de matière résineuse; l'action est très vive et difficile à régler. Les alcalis également altèrent une forte proportion de camphre chloronitré.

Le zinc, recouvert de cuivre, donne moins de matière résineuse.

La quantité de cuivre déposée sur le zinc n'est pas indifférente, cependant, pour la marche de la réaction. La proportion d'alcool employé, sa richesse en eau et le temps de chauffe ont aussi une grande importance.

Voici les proportions et les conditions qui paraissent les plus favorables.

Dans un grand ballon, on verse un litre de sulfate de cuivre à 10 0/0 sur 600 grammes de grenaille de zinc. Quand le cuivre est déposé, on décante l'eau et on lave. Sur le zinc cuivré égoutté, on verse 1,500 grammes d'alcool à 93°, et on ajoute 300 grammes de camphres chloronitrés.

On emploie le mélange des deux isomères qu'on obtient en attaquant le camphre monochloré normal (F. 93°) par l'acide nitrique fumant, en lavant à l'eau, puis à l'ammoniaque à froid, et en exprimant.

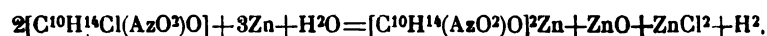
On arrête l'opération au bout de cinq minutes d'ébullition vive au bain-marie. Il se produit simultanément deux isomères mononitrés, formés tous deux aux dépens de chacun des camphres chloronitrés. Une chauffe prolongée donnerait un troisième isomère que nous avons isolé et que nous étudierons.

On décante la solution alcoolique qui est brune, tenant en dissolution le nitrocamphre cuprique mélangé à du nitrocamphre zincique. On laisse refroidir, on agite avec de la poudre de zinc pour précipiter le cuivre. On distille les deux tiers de l'alcool. On ajoute au résidu chaud 120 grammes de carbonate de soude en solution chaude dans la plus petite quantité d'eau possible. On étend d'eau à deux litres, on fait bouillir dix minutes, et on décolore par le noir.

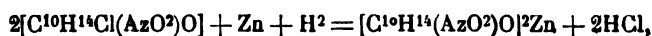
Tout le nitrocamphre zincique passe à l'état de nitrocamphre sodique, en même temps qu'il se précipite du carbonate de zinc avec la matière résineuse.

Le liquide filtré, légèrement jaunâtre, est précipité par l'acide chlorhydrique qui donne un mélange de deux camphres mononitrés isomères. On recueille le précipité sur une toile, on le lave à l'eau, on exprime, on fait sécher au soleil qui achève de décolorer le produit.

L'équation suivante exprime la formation du nitrocamphre zincique sous l'influence de la poudre de zinc. Le fer agit de même.



L'intervention de l'eau est absolument prouvée. La réaction n'a pas lieu au sein de l'alcool absolu. Il se forme constamment de l'oxyde de zinc, du chlorure et de l'hydrogène. L'hydrogène, à son tour, détermine la réaction plus simple



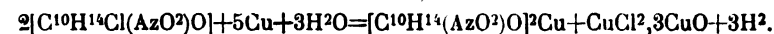
lequel acide chlorhydrique, en présence de l'excès de zinc, donne du chlorure et de l'hydrogène.

Ainsi se produit le cycle des transformations que l'eau doit nécessairement amorcer.

La réaction est analogue avec la grenaille de zinc recouverte de cuivre pulvérulent.

Toutefois le cuivre complique la réaction et est transformé en oxychlorure vert que nous n'avons pas analysé et que nous admettons provisoirement identique au composé $CuCl^2, 3CuO$ déjà connu.

L'équation suivante exprime la réaction



II. *Nitrocamphre α* ou *acide nitrocamphrique α*. — Pour séparer les deux camphres mononitrés, précipités comme nous l'avons dit, on lave à froid avec de l'alcool à 60° qui entraîne la variété β beaucoup plus soluble. Le corps α est dissous dans l'alcool à 80° bouillant, qui l'abandonne cristallisé par refroidissement. On fait sécher, on dissout dans la benzine, et on soumet à l'évaporation spontanée. On obtient un nitrocamphre sous forme de magnifiques prismes incolores, qui ont donné à l'analyse pour matière O,8473—CO²—0,7815, H²O—0,2439, et pour matière 0,45, Az—0,0328, soit en centièmes :

	I.	II.	Pour $C^{10}H^{14}(AzO^2)O$.
C.....	61.3	"	60.91
H.....	7.8	"	7.61
Az.....	"	7.33	7.10

Nous avons bien affaire au camphre nitré et non à l'éther nitré du bornéol qui aurait pu se former dans l'action hydrogénante. Le bornéol nitré exigerait $C = 60,80$, $H = 8,54$.

Le nitrocamphre α cristallise dans le système orthorhombique.

M. Morel, maître de conférences à la Faculté des sciences, qui a examiné ces cristaux sur ma demande, a reconnu que leur forme la plus habituelle est le prisme mm , allongé dans le sens de sa longueur, limité par le dôme $e^1 e^1$; on rencontre aussi le dôme $a^1 a^1$, de sorte que la forme la plus générale est

$$me^1 a^1.$$

On a trouvé pour la valeur des angles :

	Mesurés.	Calculés.
$m : m$	$97^\circ 21'$	"
$m : c$	102°	"
$e^1 : e^1$	$123^\circ 56'$	"
$a^1 : e^1$	$107^\circ 41'$	$107^\circ 38'$

Les angles marqués d'un astérique ont servi au calcul des autres éléments et à la détermination de la forme; on a obtenu ainsi pour la valeur des axes :

$$a : b : c = 1,1365 : 1 : 0,6052.$$

Les irrégularités des cristaux n'ont pas permis d'effectuer la mesure des angles $m : e^1$ et $e^1 : e^1$ à plus de $15'$ d'approximation. Le nombre donné pour l'angle $m : e$ résulte de la moyenne de plusieurs mesures, dont l'écart atteint et dépasse même $30'$.

D'après cela, ces cristaux n'appartiendraient pas à la série clinorhombique des camphres monosubstitués dont nous avons fait ressortir les analogies cristallographiques (1).

Cependant quelques mesures beaucoup plus précises ont été exécutées sur un cristal très net; elles ont permis de constater que l'inclinaison des deux faces e^1 sur les faces m n'est pas absolument identique. On a ainsi trouvé pour ces deux inclinaisons :

$$m : e^1 = 107^\circ 52' \quad m : e^1 = 108^\circ 16'.$$

En même temps on avait :

$$e^1 : e^1 = 123^\circ 55'.$$

En admettant l'exactitude de ces mesures, le cristal dont il faudrait changer l'orientation e^1 devenant a^1 , serait légèrement clinorhombique, l'inclinaison de l'arête b^1 sur le plan de la base serait

(1) Bull. Soc. chim., t. 44, p. 161.

de $89^{\circ}24'$, qui diffère seulement de $2^{\circ}40'$ de l'inclinaison correspondante dans le camphre monochloré ; l'angle antérieur $m : m$ est ici alors de $82^{\circ}39'$; il diffère de $3^{\circ}19'$ de l'angle correspondant du camphre monochloré ; seulement il faudrait modifier la caractéristique de a^1 et de a^2 de la nouvelle forme pour retrouver, pour les axes correspondants, des valeurs qui se rapprochent de celles que l'on obtient pour la série clinorhombique des monosubstitués.

Ces rapprochements, qui sont peut-être un peu artificiels, ne nous autorisent pas moins à conclure que, si le camphre mononitré appartient au système orthorhombique, il sert de type de transition entre les dérivés monosubstitués que nous avons démontrés clinorhombiques, et les disubstitués qui sont orthorhombiques (1).

Le camphre mononitré est insoluble dans l'eau. Il est soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans le chloroforme. Il se dissout dans la benzine avec abaissement de température. Il fond à $100-101^{\circ}$ en un liquide parfaitement incolore, qui jaunit peu à peu, si on le maintient en fusion. La teinte jaune s'accroît à mesure que la température s'élève ; enfin, la décomposition avec dégagement gazeux a lieu vers 160° .

Chauffé sur une lame de platine, il s'enflamme sans déflagrer. Il ne détone pas ni sous le choc, ni porté brusquement à haute température.

Le camphre mononitré est lévogyre. Pour des solutions de plus en plus concentrées, nous avons obtenu successivement, dans la benzine :

Pour concentration 0.676 %	$[a]_D = -140^{\circ}$
— 1.30 %	$[a]_D = -134^{\circ}$
— 5.206 %	$[a]_D = -102^{\circ}$
— 19.978 %	$[a]_D = -98^{\circ}$

Au sein de l'alcool, le pouvoir rotatoire est faible $[a]_D = -7.5$ pour une solution à 3.33 0/0. Ces différences sont très remarquables.

L'abaissement de température qui accompagne la dissolution dans la benzine fait penser à une combinaison possible. Le pouvoir rotatoire semble donner un appui à cette idée. A mesure que la concentration augmente, le pouvoir rotatoire gauche tend vers zéro, c'est-à-dire tend à passer à droite. Or, nous verrons que les combinaisons salines du nitrocamphre sont dextrogyres. Le nitro-

(1) Loc. cit.

camphre semble donc former une combinaison moléculaire avec la benzine. Cette combinaison est peu stable puisqu'elle se détruit par évaporation spontanée.

Le nitrocamphre ne se combine pas avec la naphthaline, comme le fait l'acide picrique. Il échange du moins son hydrogène avec les métaux et les alcaloïdes. C'est un véritable acide qui rougit le tournesol, décompose les carbonates. Ses sels généralement très bien cristallisés, font la double décomposition. Avec les alcools, il forme des éthers. Nous étudierons ces composés dans une note spéciale.

Le camphre mononitré α mérite d'être appelé *acide nitrocamphrique*.

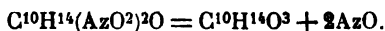
Son réactif est le perchlorure de fer avec lequel il donne une coloration rouge sang au sein de l'alcool. Il se forme du nitrocamphrate presque insoluble dans l'eau.

Bouilli avec une solution concentrée de potasse, il ne se décompose pas sensiblement. Précipité d'une combinaison saline par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique du sein de l'eau, il est amorphe. Au bout de peu de jours, même à l'abri de la lumière, il devient nettement cristallisé formant sans doute un hydrate. Au bout de plusieurs semaines le nitrocamphre est en dissolution et donne avec les persels de fer la coloration rouge caractéristique. Mais cette fois la combinaison ferrique est soluble dans l'eau.

Chauffé en tube scellé avec de l'eau à 100° , il donne au bout d'une heure une trace d'ammoniaque et d'acide nitrique lequel provient sans doute de la transformation de l'acide nitreux. A 200° , ces produits de décomposition sont plus abondants. Le nitrocamphre est transformé en une résine noirâtre.

Le nitrocamphre se dissout avec élévation de température dans le mélange nitrosulfurique (1 partie acide azotique fumant, 2 parties acide sulfurique concentré). Si on précipite par l'eau, il y a production de bioxyde d'azote avec formation d'anhydride camphorique.

Il se fait sans doute un dérivé binitré instable, qui se décompose au contact de l'eau suivant l'équation

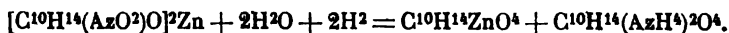


Nous avons rencontré également l'acide camphorique.

Nous avons caractérisé l'anhydride camphorique par sa sublimation vers 130° et son point de fusion, 217° . La précipitation par l'eau glacée du mélange nitrosulfurique porté à -10° , n'arrête pas la décomposition.

Chauffé plusieurs heures avec la zinc en grenaille dans de l'alcool, il finit par se transformer en acide camphorique après production d'ammoniaque.

Il se fait d'abord du nitrocamphrate de zinc qui se transforme suivant l'équation :



On caractérise l'acide camphorique en évaporant le liquide à siccité et en lavant avec l'alcool à 80° froid. Il reste du camphorate de zinc qu'on décompose par l'acide sulfurique. On retrouve l'acide camphorique avec tous ses caractères.

III. *Nitrocamphre β ou acide nitrocamphrique β.* — Pour séparer les deux nitrocamphres, nous avons lavé par l'alcool à 60° le mélange obtenu par précipitation des sels sodiques à l'aide de l'acide chlorhydrique. Le nitrocamphre α est resté indissous ; le nitrocamphre β a été entraîné ; on obtient, après évaporation de l'alcool, un corps légèrement jaunâtre qu'on dépouille par expression d'une matière huileuse et qui donne à l'analyse élémentaire après cristallisation répétée dans l'alcool à 93° : pour 0,25 de matière, $CO^2 = 0,5656$, $H^2O = 1777$, et pour 0,54 de matière $Az = 0,0414$, soit en centièmes :

	I.	II.	Pour $C^{10}H^{14}(AzO^2)O$.
C	61.7	"	60.91
H	7.89	"	7.61
Az	"	7.68	7.10

Cet isomère β cristallise de sa solution alcoolique sous forme d'arborescences microscopiques en feuilles de fougère que nous avons déjà constatées pour le chloronitré β. Il est mou comme le camphre, soluble dans tous les dissolvants excepté dans l'eau. Il se dissout à froid dans l'alcool faible ce qui le distingue de la variété α. Il fond à 97-98°. Il présente une action sur la lumière polarisée intéressante. En dissolution dans la benzine il est lévogyre

$$[a]_D = -75^\circ,$$

pour une solution à 3,33 0/0. En dissolution dans l'alcool, il est dextrogyre d'une même quantité que l'isomère α, qui est lévogyre. Nous avons obtenu :

$$[a]_D = +7^\circ,5,$$

pour une solution alcoolique à 3,33 0/0.

Ce corps est très altérable : sous l'influence de la chaleur il jaunit puis devient rouge. Les alcalis à l'ébullition l'altèrent profondément.

On peut obtenir des sels qui sont beaucoup plus solubles dans les dissolvants que ceux de l'isomère α . Ainsi, le sel de soude est soluble dans l'alcool absolu froid. Le sel sodique α y est insoluble. Le sel zincique β est assez soluble dans l'eau. Le sel α y est insoluble.

Ce nitrocamphre β colore les persels de fer en rouge comme son isomère.

Avant nos recherches R. Schiff avait signalé un nitrocamphre.

En traitant le camphre bromonitré par la potasse alcoolique, chassant l'alcool, précipitant par l'eau et ajoutant de l'acide sulfurique, il a produit une huile jaunâtre qu'il a dissous dans l'ammoniaque, décolorée par le noir et précipitée à nouveau. Finalement, il a obtenu un corps solide jaune clair fondant à 83°, colorant les sels ferriques en rouge. Il attribue à ce nitrocamphre les propriétés phénoliques (1).

Ce nitrocamphre qui paraît impur — de là son point de fusion inférieur et sa coloration jaune — se confond probablement avec notre nitrocamphre β , que nous regardons comme un acide et non comme un phénol. Son action sur le tournesol, sur les carbonates le rapprochent de beaucoup de dérivés nitrés qui possèdent le caractère acide.

N° 92. — Note complémentaire sur le camphre chloronitré isomère β ; par M. P. CAZENEUVE.

Dans une précédente note (2) nous avons décrit un cas d'isomérisie du camphre chloronitré, produit avec son congénère dans l'attaque du camphre monochloré par l'acide nitrique fumant. Ce camphre chloronitré isomère, plus soluble que le corps normal dans l'alcool, est séparé en lavant avec l'alcool à 80° froid le mélange des deux chloronitrés obtenus après lavage par l'ammoniaque pour enlever les acides. Par évaporation spontanée, l'alcool à 80° l'abandonne sous forme de cristaux microscopiques. Une série de cristallisations dans l'alcool à 93° le donne pur.

Nous indiquions précédemment de le purifier à l'aide de l'ébullition avec de l'alcool chargé d'ammoniaque. Cette méthode a l'inconvénient de le décomposer en majeure partie et de diminuer considérablement les rendements et même de le laisser encore impur souillé de camphre nitré. Ce camphre chloronitré isomère est mou comme le camphre; il cristallise sous forme d'arbores-

(1) R. SCHIFF, *Deust. chem. Gesells.*, 1880, p. 1402.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 41, nouvelle série, p. 285.

cences microscopiques. Il se ramollit à 91° fond à 98°. Il est dextrogyre et donne au sein de l'alcool $[a]_D = +10^{\circ}5$.

A côté des caractères physiques qui le distinguent nettement de son congénère lévogyre, lequel cristallise sous forme de magnifiques prismes orthorhombiques, cet isomère présente des propriétés chimiques distinctes.

Le chlore est beaucoup plus instable dans la molécule que chez son congénère. Le nitrate d'argent à l'ébullition au sein de l'alcool ne l'enlève pas il est vrai. Mais, à froid, l'ammoniaque, la soude ou la potasse le décomposent avec dégagement de chaleur; il y a formation de chlorure et de camphres nitrés. Le liquide en même temps jaunit et s'altère partiellement.

L'alcoolate de soude donne une double décomposition immédiate à froid avec dégagement de chaleur et dépôt de chlorure. Il paraît se former de l'éther éthylique d'un nitrocamphre. Nous aborderons cet éther dans une note spéciale. L'action semble se limiter à froid et ne devient complète qu'en chauffant au bain-marie. Le zinc seul au contact du cuivre décompose à froid ce chloronitré avec formation de camphres nitrés.

Le chloronitré α subit ces mêmes décompositions, mais par une ébullition prolongée; tous les deux donnent naissance aux mêmes camphres nitrés.

De nombreux essais ont confirmé ce point important qu'il était nécessaire d'établir pour aborder l'étude des camphres mononitrés isomères (voir ci-dessus, page 919) et établir un mode de préparation aussi simple que possible.

N° 93. — De l'influence de la température sur la vitesse de la réaction du marbre avec certains acides minéraux; par M. W. SPRING.

Boguski et Kajander ont montré (1) que la vitesse de la réaction du marbre avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et azotique est indépendante de la nature chimique de ces acides, et qu'elle varie seulement avec leur degré de concentration, quand la température et la surface libre du marbre demeurent invariables.

Ils opéraient en plongeant, pendant un temps connu, dans des solutions acides plus ou moins concentrées, un fragment de marbre dont le poids et la surface avaient été déterminés au préalable; ils notaient ensuite le *poids* de matière dissoute dans l'unité de

(1) *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. 9, p. 1442, 1599, 1846, et t. 10, p. 34.

temps. Enfin, ils tenaient compte, par un calcul qu'il est superflu de reproduire ici, de l'abaissement du titre du liquide acide par suite des progrès de la réaction chimique.

J'ai cru utile de vérifier si le résultat, si simple, obtenu par les chimistes russes, pouvait être généralisé. Il donne à penser, en effet, que la réaction d'un acide avec un carbonate dépendrait surtout de facteurs physiques ou mécaniques, et qu'elle serait susceptible, dès lors, d'être exprimée par une formule mathématique. A cette fin, j'ai répété le travail de Boguski et de Kajander, non seulement en l'étendant à un nombre d'acides plus grand, mais encore en cherchant à connaître l'influence de la température sur le phénomène en question.

Je prie la Société chimique de vouloir bien accueillir la relation résumée de mes recherches (1).

La méthode suivie par Boguski et Kajander ne permettant pas de faire des observations de longue durée, ni de vérifier si le changement produit dans la nature chimique du liquide acide par la dissolution progressive du marbre, exerçait une influence sur la vitesse de la réaction, j'ai cru devoir la modifier complètement. J'ai toujours opéré en maintenant la surface du marbre constante pendant la dissolution; en outre, celle-ci a été poussée jusqu'à épuisement complet de la solution acide. Voici comment. J'ai dressé un nombre suffisant de parallépipèdes rectangles de marbre de Carrare en les usant ensemble, sur toutes leurs faces, au moyen d'un même plan.

Cinq des faces des parallépipèdes étaient ensuite enduites de cire de manière à laisser complètement libre la sixième face : celle-ci mesurant exactement 304 millimètres carrés. En plongeant l'un de ces parallépipèdes dans une solution d'acide de manière que la face non cirée fût verticale, la dissolution se fait régulièrement par tranches successives parallèles, à la condition, toutefois, que la durée de l'action ne soit pas trop longue. Alors, en effet, le marbre s'étant retiré sous la cire, des bulles de gaz se trouvent retenues et gênent nécessairement la réaction.

Des essais préliminaires m'ont prouvé que la dissolution marchait régulièrement, pour les dimensions adoptées, jusqu'à ce que 400 à 500 centimètres cubes de CO_2 fussent dégagés.

Cela étant, si l'on plonge ces parallépipèdes, ainsi préparés,

(1) Le travail *in extenso* se trouve dans la *Zeitschrift für physikalisch Chemis*, t. 1, p. 209.

dans des solutions d'acides telles que chacune renferme la quantité d'acide suffisant exactement au dégagement de 500 centimètres cubes de CO_2 , à la température de zéro et sous la pression normale (soit 522° à 15°), tout restera comparable pour chaque cas à des instants correspondants de la réaction. En effet :

1° La surface du marbre demeure constante;

2° Par suite du choix du titre des acides, il se produira, pour chaque unité de volume de CO_2 dégagé, un abaissement *moléculairement égal* du titre des acides;

3° Pour chacune des solutions, l'enrichissement en sel de calcium suivra, d'une manière complémentaire, l'abaissement du titre;

4° Enfin, la réaction s'arrêtera partout, après dissolution du même poids de marbre.

Il est facile de concevoir comment les opérations sont conduites.

La quantité, *mesurée*, d'acide était versée dans un vase en verre fermé par un bouchon à deux trous : l'un d'eux donnant passage à un tube courbé, destiné à amener le gaz CO_2 sous une cloche divisée en centimètres cubes et placée dans une cuve pneumatique contenant de l'eau *saturée* au préalable de CO_2 ; l'autre tube donnant passage à une tige en verre qui portait le parallépipède de marbre. En enfonçant cette tige, on plongeait, au moment voulu, le marbre dans l'acide.

Le dégagement de CO_2 était mesuré de 25 centimètres cubes en 25 centimètres cubes à l'aide d'un chronographe.

On divisait ensuite, pour chaque lecture, le nombre 25 par le nombre des *secondes* donnant la durée du dégagement de ce volume de gaz; le quotient exprime ce que j'appellerai *la vitesse de la réaction*, c'est-à-dire le nombre de centimètres cubes de CO_2 débités, *en moyenne*, aux époques divisant l'acte chimique complet en 20 parties.

Enfin, pour connaître l'influence de la température, j'ai opéré à 15° , 35° et 55° , choisis, comme on le voit, de manière à présenter des différences égales de 20° . La constance de la température était maintenue à l'aide d'un bain à eau dont la capacité était environ 100 fois le volume du vase contenant l'acide et le marbre (1).

(1) La vitesse de la réaction n'est pas toujours rigoureusement la même d'un parallépipède de marbre à un autre, toutes conditions restant égales d'ailleurs. Il est des parties de marbre plus *dures*, ou plus réfractaires aux acides que d'autres. Une mesure exacte des vitesses de réaction peut donc paraître illusoire. Cependant, quand on a fait un certain nombre de mesures, on peut observer

J'ai fait usage des cinq acides dont les noms suivent : *chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique et perchlorique*. Les solutions avaient un titre exprimé par le tableau :

$\frac{\text{HCl}}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HBr}}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HI}}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HAsO}_3}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HClO}_4}{\text{HCl}}$
5 %	11.09	17.53	8.63	13.76
10 %	22.18	35.07	17.26	27.53

Elles renfermaient, ainsi qu'on le voit, des quantités d'acide moléculairement égales. Chacune de ces solutions a fourni cinq séries pour chacune des trois températures, soit en tout 85 opérations. Voici le résultat moyen :

Durée des dégagements successifs de 25 centimètres cubes de CO².

CO ² en centimètres cubes.	TEMPÉRATURE, 15°.					TEMPÉRATURE, 35°.					TEMPÉRATURE, 55°.				
	HCl.	HBr.	HI.	HAsO ₃ .	HClO ₄ .	HCl.	HBr.	HI.	HAsO ₃ .	HClO ₄ .	HCl.	HBr.	HI.	HAsO ₃ .	HClO ₄ .
0.....	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
25.....	111	121	106	114	102	45	50	60	54	76	25	26	30	29	30
50.....	97	99	94	102	99	44	48	40	48	44	20	19	18	19	20
75.....	104	102	100	108	99	46	57	58	54	45	26	24	25	21	21
100.....	109	108	106	112	104	52	50	51	52	50	26	26	27	23	23
125.....	116	114	110	118	110	55	62	61	52	51	30	30	29	30	29
150.....	123	115	116	126	118	57	50	59	62	58	33	31	31	28	30
175.....	129	130	128	132	127	61	63	63	60	57	35	36	38	31	30
200.....	137	140	132	142	130	67	71	"	63	64	31	37	32	32	31
225.....	146	148	142	142	140	65	87	"	66	63	42	36	38	36	37
250.....	156	157	148	146	157	70	91	"	70	74	38	41	42	44	42
275.....	166	160	160	"	158	75	102	"	74	74	49	47	48	46	43
300.....	178	175	170	"	172	83	105	"	90	82	49	52	"	38	44
325.....	198	193	172	"	"	"	"	"	100	"	51	"	"	48	54
350.....	227	226	206	"	"	"	"	"	110	"	58	"	"	64	55
375.....	265	267	240	"	"	"	"	"	148	"	68	"	"	54	"
400.....	321	315	290	"	"	"	"	"	292	"	86	"	"	78	"

que les vitesses de réaction sont comprises entre une limite supérieure et une limite inférieure; on est fondé à considérer comme comparables entre eux les parallélogrammes de marbre qui donnent la plus grande vitesse et qui, dans des essais successifs, conduisent toujours à des résultats semblables. Aussi ai-je rejeté, comme erronés, pour chaque acide, les résultats conduisant à des vitesses ne coïncidant pas entre elles et avec la vitesse maximum.

On voit que la durée des dégagements de volumes égaux de CO^2 est indépendante de la nature de l'acide, mais qu'elle augmente très rapidement avec la température. Cette remarque permet de dresser le tableau suivant, qui exprimera la vitesse moyenne générale de la réaction, de 25 centimètres cubes en 25 centimètres cubes, aux trois températures indiquées.

VOLUMES DE CO^2 .	VITESSES $V = \frac{25}{t''}$.		
	Température, 15°.	Température, 35°.	Température, 55°.
0.....	"	"	"
25.....	0,235	0,440	0,895
50.....	5,254	0,609	1,313
75.....	0,243	0,480	1,041
100.....	0,231	0,470	0,892
125.....	0,319	0,460	0,862
150.....	0,208	0,423	0,806
175.....	0,193	0,431	0,694
200.....	0,183	0,390	0,757
225.....	0,174	0,347	0,657
250.....	0,162	0,316	0,609
275.....	0,163	0,308	0,520
300.....	0,143	0,277	0,535
325.....	0,126	0,250	0,490
350.....	0,114	0,227	0,423
375.....	0,097	0,168	0,403
400.....	0,086	0,085	0,301

On peut traduire ces résultats graphiquement. A cet effet, on choisira les vitesses V comme ordonnées, et comme abscisses, non pas les temps nécessaires au débit des 25 centimètres cubes successifs de CO^2 , mais les volumes de CO^2 exprimés en centimètres cubes dans la première colonne. L'avantage de cette disposition est très grand. En effet, chaque portion d'acide employé donnant, comme je l'ai dit plus haut, le même volume de 522 centimètres cubes de CO^2 à la température de 15° et sous la pression normale, l'axe des abscisses est complètement déterminé et l'on connaît non seulement le pied de l'ordonnée correspondant à la vitesse initiale, mais encore le pied de l'ordonnée de la fin de la réaction. De cette façon, le point le plus difficile à déterminer avec exactitude pour l'expérience est fixé avec une certitude absolue.

On voit, si l'on trace le diagramme des vitesses, que, pour une même température, la vitesse de la réaction n'est pas la plus grande

au début, bien qu'alors la concentration soit la plus forte : elle grandit depuis zéro jusqu'à ce qu'il y ait environ 50 centimètres cubes de CO_2 produits. Ce fait est peut-être accidentel.

Après le dégagement des 50 centimètres cubes, la vitesse varie, d'instant en instant, avec la concentration. Le diagramme devient alors une ligne remarquablement droite depuis le point correspondant à 50 centimètres cubes jusqu'à celui se rapportant à 300 centimètres cubes. Cela prouve bien que la vitesse de la réaction est simplement proportionnelle à la concentration de l'acide, et que la présence des sels de calcium n'a pas, alors, d'influence sensible.

Si l'on prolonge cette droite, elle coupera d'une part l'axe des ordonnées en un point qui pourra être considéré comme exprimant *la vitesse à l'origine*, c'est-à-dire celle que l'on observerait si la réaction débutait par la plus grande vitesse; d'autre part, cette droite coupera l'axe des abscisses en un point qui devra marquer la fin de la réaction.

Effectivement ce point tombe à 522 unités de l'origine. C'est là une vérification qui rassure complètement, je pense, sur l'exactitude du travail.

Enfin, après la région de 300 centimètres cubes, le diagramme s'écarte de la droite que je viens de faire connaître. La vitesse de la réaction a une valeur dépassant celle qu'elle devrait prendre si elle variait toujours proportionnellement à la concentration. La raison de ce fait particulier se trouve peut-être dans l'action exercée par les sels de calcium, dont la quantité a été toujours en augmentant. Ce qui tend à le faire supposer, c'est que le sens du phénomène est précisément conforme à celui qu'Ortward a fait connaître quand il a montré que la *force des acides monobasiques* augmentait par la présence de leurs sels. Cependant, on ne peut considérer cette explication comme acquise aujourd'hui, car il n'est pas impossible que, vers la fin de la réaction, les acides fortement dilués n'attaquent inégalement le marbre et ne l'émettent comme le font les acides organiques plus faibles déjà par leur nature.

J'arrive maintenant au point principal de ces recherches : à l'influence de la température sur la vitesse de la réaction.

En comparant, pour chaque débit de 25 centimètres cubes de CO_2 , la vitesse de la réaction à 35° avec celle de 15°, puis la vitesse de 55° avec celle de 35°, on a

VOLUMES DÉTÉRMINÉS.	QUOTIENTS des vitesses de 35° par celles de 15°.	QUOTIENTS des vitesses de 55° par celles de 35°.
50.....	2,39	2,15
75.....	1,96	2,16
100.....	2,11	1,82
125.....	2,11	1,86
150.....	2,03	1,90
175.....	2,22	1,61
200.....	2,15	1,90
225.....	1,98	1,89
250.....	1,95	1,92
275.....	1,80	1,69
300.....	1,93	2,00
325.....	1,97	1,96
350.....	1,99	1,89
Moyennes.....	2,03	1,90

Ou bien, comme moyenne générale, 1,98.

C'est-à-dire que pour des différences de température de 20° les vitesses varient, très approximativement, du simple au double. Cette relation est exprimée par l'équation exponentielle :

$$V = K \cdot 2^{\frac{t}{20}}; \text{ ou plus exactement par } V = K \cdot 2^{\frac{t}{20,29}}.$$

Cependant la seconde relation ne diffère pas assez de la première pour que, en pratique, on n'adopte pas celle-ci; d'autant plus que la différence de $\frac{t}{20}$ et $\frac{t}{20,29}$ est de l'ordre des erreurs d'observation.

Si l'on tient compte des résultats mentionnés au sujet de l'influence de la concentration des acides (C) et de la surface du marbre (S) sur la vitesse de réaction, on peut écrire la relation

$$V = KCS(2)^{\frac{t}{20}}.$$

Le coefficient de proportionnalité K est le même pour les acides mentionnés plus haut; il varie probablement avec la nature des carbonates et avec la nature du dissolvant des acides.

Je suis occupé, pour le moment, de la solution de ces questions; j'espère avoir, sous peu, l'honneur de faire part à la Société chimique des résultats complémentaires de ce travail.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Genèse des éléments; W. CROOKES. (Leçon à la *Royal Institution*, le 18 février 1887.) — Après avoir parlé du problème de l'unité ou de la diversité de la matière, des groupes d'éléments très voisins et difficiles à séparer, comme ceux que fournissent les *terres rares*, l'auteur est arrivé à considérer les radiations émises par les espèces chimiques, lorsqu'on les soumet, dans un tube de Geissler, au choc de la *matière radiante*; pour certaines espèces, la phosphorescence cesse avec le courant qui l'excite; avec d'autres, elle persiste plus ou moins longtemps. Il montre et décrit un *phosphoroscope électrique* destiné à l'étude de ce phénomène : on regarde la substance incluse dans son tube à effluer à travers un disque tournant partagé en secteurs alternativement pleins et évidés; celui-ci actionne un interrupteur qui arrête le courant inducteur toutes les fois que le tube est visible, et le laisse passer toutes les fois qu'il est caché. On ne verra donc rien tant que la substance n'offre pas de phosphorescence individuelle; s'il en est autrement, on trouvera une vitesse de rotation au delà de laquelle la substance apparaîtra lumineuse. Si on examine cette lumière au spectroscopie, on observe un spectre caractéristique et en général tout à fait distinct de celui qu'on obtient par l'étincelle. M. Crookes a réussi à fractionner l'yttria en plusieurs terres qui donnent toutes le même spectre par l'étincelle, mais au contraire, par voie de phosphorescence électrique, des spectres distincts. Il pense que si le spectre par l'étincelle est le même pour toutes ces terres, c'est que la haute température produite est apte à effectuer la transmutation des diverses variétés d'atomes en atomes d'une seule espèce; la précision de l'analyse spectrale se trouve ainsi un peu limitée.

L'auteur examine ensuite ce qui doit se passer, d'après lui, lors de la condensation progressive d'une masse cosmique, pour passer de l'état nébuleux à l'état concret. Il pense que dans cette genèse la matière est d'abord à un état unique qu'il appelle *protyle*; ce protyle engendre successivement par voie de condensation les

divers éléments, à commencer par les plus légers, hydrogène, lithium, glucinium... etc., uranium. Il développe ensuite la classification des éléments selon la loi périodique, en présentant la série sous forme d'un diagramme dû à M. Reynolds, sorte de *vis tellurique*. Il fait remarquer que les périodes paires sont diamagnétiques, et les impaires magnétiques; il insiste sur ce fait que les divers termes de la série sont inégalement bien définis, inégalement stables. Il fait remarquer les trois groupes singuliers qu'offre la classification (fer, palladium, platine).

L. B.

Quelques remarques critiques sur la formule de l'avidité; G. A. HAGEMANN (*D. ch. G.*, t. 20, p. 556). —

L'auteur fait une critique des expériences thermochimiques de M. Thomsen relatives au partage d'une base entre deux acides, et aussi des mesures volumétriques de M. Ostwald (*Pogg. Ann. Suppl.*, t. 8, p. 154, et t. 3, p. 429) sur le même sujet, lesquelles ont fourni des résultats concordants avec ceux de M. Thomsen. On sait que M. Berthelot a déjà combattu la théorie de l'avidité; aujourd'hui l'auteur, s'appuyant sur les phénomènes auxquels donne lieu le partage de la soude entre les acides sulfurique et azotique, est conduit aux conclusions suivantes :

1° Les calculs d'avidité de MM. Thomsen et Ostwald sont erronés, parce que ni l'un ni l'autre de ces savants n'a tenu compte de l'action chimique exercée par l'eau servant de dissolvant ;

2° La concordance entre les résultats de MM. Thomsen et Ostwald prouve, en premier lieu, que les solutions aqueuses de bases, d'acides et de sels doivent être regardées comme des combinaisons chimiques en proportion non définies, et en second lieu, que la théorie des résidus d'énergie dans les sels neutres est bien fondée ;

3° Toutes les données thermiques établies sans tenir compte des deux ordres de faits qui précèdent sont fausses et ne peuvent être prises comme mesure du travail chimique accompli. L. B.

Sur les corrections à apporter aux points d'ébullition lors des variations barométriques; J.-M. CRAFTS (*D. ch. G.*, t. 20, p. 709). — M. Kahlbaum a publié récemment (*Ibid.*, t. 19, p. 3100; *Bull.*, t. 47, p. 383) un travail relatif aux variations des points d'ébullition relatifs à l'éther éthylique et à l'acide isovalérique, lorsque la pression varie entre 720 et 750 millimètres. Ces deux substances bouillent, l'une vers 30°, l'autre vers 180°; les variations ont été trouvées sensiblement iden-

tiques pour les deux substances, et M. Kahlbaum admet que sa table de corrections est applicable à toute substance bouillant entre ces limites.

M. Crafts, dans le présent mémoire, rappelle d'abord qu'il a publié des tables analogues pour la naphtaline et la benzophénone (*Bull.*, t. 39, p. 282; *Amer. ch. Journ.*, t. 5, p. 307); on a, du reste, pour de nombreux corps, des tables donnant la température d'ébullition t en fonction de la pression p , celle-ci variant entre des limites assez considérables, en sorte qu'on peut tirer de ces tables la valeur de $\frac{dt}{dp}$ au voisinage de $p = 760$ millimètres. M. Crafts, relevant donc les résultats dûs à Regnault, à MM. Ramsay et Young, et à lui-même, publie un tableau donnant de 5 en 5 millimètres, de 720 à 770 millimètres de pression, les corrections à faire aux points d'ébullition sous 760 millimètres, relativement aux espèces suivantes : eau, alcool, alcool propylique, alcool amylique, oxalate de méthyle, salicylate de méthyle, anhydride phtalique, phénol, aniline, acétone, benzophénone, sulfobenzide, anthraquinone, sulfure de carbone, bromure d'éthylène, benzine, chlorobenzine, métaxylène, bromobenzine, térébenthène, naphtaline, diphenylméthane, bromure de naphtaline, anthracène, triphenylméthane. Au bas de chaque colonne, se trouve le nombre H obtenu en divisant la variation du point d'ébullition de 720 à 770 millimètres par la température absolue du point d'ébullition à 760 millimètres du corps considéré; ces nombres H varient de 0,00480 à 0,00657. Comme ils sont du reste sensiblement constants pour une même classe de corps, on s'en servira aisément pour calculer la correction relative aux corps de la même classe.

Les vues de M. Kahlbaum n'expriment en somme pas autre chose que la loi de Dalton : tous les liquides possèdent la même tension de vapeur à des températures équidistantes de leurs points d'ébullition respectifs. Mais cette loi n'est qu'approchée, et les tableaux de M. Crafts montrent, à l'inspection des quantités H, que $\frac{dp}{dt}$ n'est pas, au voisinage du point d'ébullition T, une constante pour tous les liquides, mais qu'il est, pour chacun d'eux, sensiblement proportionnel à la température absolue d'ébullition $273 + T$.

Divers savants, s'appuyant sur la thermodynamique, ont trouvé des expressions de la fonction qui lie p et t pour une substance donnée : citons MM. W. Thomson (*Encyclopédie anglaise*, art. *Chaleur*), R. Pictet (*Compt. rend.*, t. 39, p. 1072), Winkelmann et

van der Waals (Ostwald, *allgemeine Chemie*, t. 1, p. 285 et 306). Mais l'auteur se borne ici à comparer les points d'ébullition des divers corps sous pression constante. Soient θ_n et θ les points d'ébullition de l'eau, sous les pressions p_n et p , t_n et t ceux d'un autre liquide

dans les mêmes conditions, M. Dühring a fait voir que $\frac{\theta_n - \theta}{t_n - t} = q$, où

q est une constante spécifique, dans certains cas proportionnelle aux températures absolues. Supposons maintenant que les θ et les t représentent les températures absolues, le zéro étant reporté à -273°C , nous avons les équations suivantes, dues à MM. Ramsay et Young (*Phil. Mag.*, janv. 1886) :

$$\frac{\theta}{t} = R \quad \text{et} \quad \frac{\theta_n}{t_n} = R + C(\theta_n - \theta).$$

R et C sont des constantes, la seconde très petite, et l'on peut évidemment, d'après la loi de Dühring, remplacer $C(\theta_n - \theta)$ par $C'(t_n - t)$. Ces formules, déduites de la considération du travail employé à la volatilisation, sont bien d'accord avec l'expérience.

L'auteur lui-même les a vérifiées entre 500 et 900 millimètres de pression pour divers corps du tableau, en prenant la naphthaline comme corps de comparaison; il a trouvé des valeurs de R presque toujours positives et variant de 0,75 à 1,54, en valeur absolue, C variant de 0 à 0,0005 d'un corps à l'autre. On a $H = H_{(\text{naph.})} (1 - C\theta)$. Pour $C=0$, ou bien la quantité H égale à celle du corps type, nous retrouvons la loi de Dühring, où q est précisément égal à R et proportionnel aux températures absolues. C'est le cas où les deux substances appartiennent à la même classe.

Dans la classe des carbures et de leurs dérivés halogénés, H varie seulement entre 0,000583 et 0,000618, à l'exception du térébenthène, de l'anthracène et du triphénylméthane. Ces écarts, de même que ceux du sulfobenzide et de l'anthraquinone, sont imputables d'une part à une altération chimique des corps par la chaleur, d'autre part à la précision moindre de la mesure des températures élevées, faites cependant avec un thermomètre à hydrogène très sensible.

L'auteur n'a envisagé jusqu'ici que la détermination des différences de température; quant à la valeur absolue des points d'ébullition, on ne peut guère la mesurer qu'à un demi-degré près; cette question sera traitée dans une note ultérieure.

L. B.

Sur un pyromètre et sur la densité de vapeur de l'iodure de potassium; J. MENSCHING et V. MEYER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 582). — Un des auteurs a présenté, l'an dernier, au congrès des naturalistes de Berlin, un appareil en platine permettant à la fois de prendre une densité de vapeur et d'apprécier la température; une disposition spéciale empêche l'accès de la moindre trace d'air lorsqu'on fait arriver l'azote dans l'appareil chauffé. On trouvera la description complète, avec figures, dans le numéro de mars 1887, de la *Zeitsch. f. phys. Ch.* On a trouvé avec ce pyromètre, pour le point d'ébullition de l'eau 99°,4, pour celui de la naphthaline 216°,9, pour la température d'un four Perrot 1224°; pour celle du fourneau ayant servi à la détermination de la densité de vapeur du zinc 1321°.

Les auteurs ont pu aisément, à cette dernière température, au moyen de leur appareil, prendre la densité gazeuse de l'iodure de potassium. Ils ont ainsi trouvé par deux essais 5,85 (calculé 5,75).

Cette mesure n'a été possible que grâce à l'atmosphère d'azote où se faisait l'opération, la moindre trace d'oxygène mettant en liberté une quantité équivalente d'iode. Si l'on a déjà donné des valeurs assez approchées pour la densité de vapeur de l'iodure de potassium, c'est qu'il y a eu compensation partielle entre la volatilisation de la potasse anhydre formée et la condensation de la vapeur de l'iode déplacé.

La détermination qui précède peut être invoquée comme preuve à l'appui de la mono-atomicité des métaux alcalins. L. B.

Sur l'absorption de la chaleur rayonnante par les liquides; Br. LACHOWICZ (*D. ch. G.*, t. 20, p. 735). — L'auteur s'est proposé de déterminer les pouvoirs diathermanes d'un certain nombre de milieux liquides; après avoir rappelé les travaux de MM. Tyndall, Schultz-Sellack (*Pogg. Ann.*, t. 139, p. 182) et Aymonnet (*Compt. rend.*, t. 83, p. 971, et 84, p. 259), sur cette matière, il décrit la méthode qu'il emploie lui-même. Un appareil de Melloni est muni d'une pile thermo-électrique et d'un galvanomètre à miroir très sensible; la source de chaleur était un bec de gaz à double courant d'air. Des écrans, ingénieusement disposés, garantissaient la pile de tout rayonnement perturbateur. Pour éliminer, au moins en partie, l'influence des parois (pertes par transmission et réflexion), l'auteur emploie deux cuves à glaces parallèles d'épaisseur, $m = 5^{\text{mm}},8$ et $n = 1^{\text{mm}},65$; à vide, ces deux cuves laissaient passer sensiblement la même proportion de chaleur incidente.

Soient, pour une chaleur incidente 100, Q_1 et Q_2 les chaleurs transmises respectivement par les cuves n et m ; considérons m comme formé de deux parties n et $m-n$. La méthode consiste à calculer le pouvoir diathermane de la couche $m-n$; soit a la proportion de chaleur transmise (exprimée en centièmes), à travers cette couche, b le pouvoir absorbant correspondant, on a :

$$a + b = 100.$$

Or

$$Q_2 = \frac{a}{100} Q_1 \quad \text{ou} \quad Q_2 = \frac{100-b}{100} Q_1;$$

d'où

$$a = 100 \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{et} \quad b = 100 \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Cherchons maintenant les pouvoirs diathermane et absorbant de l'unité d'épaisseur. Si α est la proportion de chaleur transmise par l'unité d'épaisseur pour 1 de chaleur incidente, on voit aisément, en partageant une épaisseur e en e couches d'épaisseur 1, que l'épaisseur e transmet α^e de la chaleur reçue.

Nous avons donc ici :

$$\frac{\alpha^m}{\alpha^n} = \frac{Q_2}{Q_1};$$

d'où

$$\log \alpha = \frac{1}{m-n} (\log Q_2 - \log Q_1).$$

Il en résulte que l'unité d'épaisseur transmet 100 α 0/0 de la chaleur incidente et en absorbe 100 (1 - α).

Suit le tableau des observations de l'auteur relatives à un assez grand nombre de liquides (eau, solutions aqueuses, liquides organiques). Pour chaque corps, le tableau donne $b = 100 \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ et $\beta = 100 (1 - \alpha)$.

L'auteur discute ensuite la précision de ses déterminations. Il s'abstient de tirer des conclusions de son tableau, voulant d'abord poursuivre son travail en modifiant la source de chaleur incidente employée.

On remarquera sur le tableau que les solutions salines incolores exercent à peu près la même absorption que l'eau ($\beta = 11,3$); les solutions salines vertes ou bleues absorbent fortement la chaleur ($\beta = 40$ environ). Les alcools normaux sont un peu moins diathermanes que l'eau $\beta = 13$ à 13,9. Le sulfure de carbone est parfaitement diathermane.

Nous renvoyons du reste au mémoire original.

L. B.

Sur la durée de la réaction entre les acides iodique et sulfureux (II); H. LANDOLT (*D. ch. G.*, t. 20, p. 745). — *Influence de la température.* — L'auteur a montré, dans un mémoire antérieur (*Ibid.*, t. 19, p. 1317; *Bull.*, t. 46, p. 213), que si l'on mélange instantanément et complètement, à la température de 20°, deux solutions, l'une d'acide iodique, l'autre d'acide sulfureux, dont les concentrations moléculaires sont respectivement C_i et C_s , l'iode se sépare au bout d'un temps t exprimé par la formule

$$t = \frac{K}{C_s^{0.904} C_i^{1.642}},$$

où K est une constante égale à 524,35.

L'auteur a cherché de même l'expression du temps t à diverses températures T ; pour y arriver, il faisait les titrages des liqueurs et les réactions dans une salle chauffée à des températures T successivement égales à 5, 10, 15, (20), 25, 30°, et même 35 et 39°,5; on opérait comme il a été dit.

Cette longue série d'épreuves a conduit précisément à la loi précitée :

$$t_T = \frac{K_T}{C_s^{0.904} C_i^{1.642}}.$$

K_T étant alors une fonction de la température seulement; par interpolation, on arrive à donner à K_T une expression parabolique du second degré :

$$K_T = 906,05 - 23,04T + 0,1888T^2.$$

Ce trinôme représente avec une approximation très suffisante la marche de K_T . L'auteur s'abstient pour le moment de toute interprétation théorique de ses formules.

Influence des substances étrangères. — Lorsqu'on répète les mêmes expériences sur les mêmes mélanges, en y ajoutant des matières solubles n'intervenant pas dans la réaction, on remarque que celle-ci devient plus rapide : c'est ce qui a lieu avec les acides, les chlorures alcalins, l'alcool.

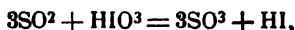
L'auteur a mélangé des solutions d'acide sulfureux et d'acide iodique, de volume et de concentration toujours les mêmes, mais additionnées de quantités variables d'acide sulfurique. Soient $C_{H^{*}SO^{*}}$ la concentration moléculaire du mélange en acide sulfurique et t le temps nécessaire pour que la réaction s'établisse, si a et b sont deux constantes, la loi est la suivante :

$$t(C_{H^{*}SO^{*}} + a) = b.$$

C'est l'équation d'une hyperbole équilatère ; on voit que de faibles quantités d'acide sulfurique agissent relativement plus fort que des quantités plus considérables.

C'est pourquoi l'auteur avait grand soin, dans ses expériences, d'employer des solutions d'acide sulfureux bien exemptes d'acide sulfurique ; sans quoi les formules auraient été sensiblement faussées.

D'autre part, la réaction fondamentale



fournissant des acides, on conçoit que ceux-ci doivent accélérer la réaction. L'auteur croit prudent de revenir sur les interprétations théoriques qu'il a données de sa loi (voir le premier mémoire), à cause de la complication des faits.

L'auteur compare ensuite les accélérations conférées par divers acides, à molécules égales ; il trouve que si l'on représente par 100 l'avance donnée par l'acide chlorhydrique, celles des acides nitrique, sulfurique, oxalique et acétique sont représentées par 96 ; 90 ; 70 ; 2,6.

Suivent les tables relatives à l'action accélératrice des chlorures de sodium et d'ammonium, et aussi de l'alcool ; contrairement à ce qui se passe avec l'acide sulfurique, les premières portions des substances étrangères sont peu efficaces. L'action de l'alcool est faible.

Aucune des substances examinées n'a exercé une action retardatrice nette.

Quant à l'action de présence des parois, vu la rapidité du mélange, il y a lieu de la négliger.

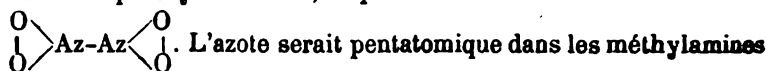
L. B.

Sur la soi-disant théorie de M. J. Thomsen relative aux chaleurs de formation des corps organiques ; J. W. BRÜHL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 562). — Ce mémoire est consacré à une critique très vive des vues que M. Thomsen a émises sur la constitution des substances carburées, en s'appuyant sur la considération de leurs chaleurs de formation (*D. ch. G.*, t. 13, p. 1321, 1388, 1806 ; *J. f. pr. Ch.*, t. 23, p. 156, et t. 35, p. 181 et 209 ; *Bull.*, t. 35, p. 672). L'auteur fait remarquer que la théorie de M. Thomsen est un tissu d'hypothèses plus spécieuses que solides ; même, si on les admet, on sera frappé de ce fait que l'équivalent thermique de chaque liaison double étant très sensiblement égal à celui de chaque liaison simple, et de plus l'influence de chaque liaison triple étant à peu près nulle,

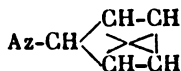
la mesure du nombre de ces diverses liaisons est forcément grossière.

Si l'on passe aux applications, soit dans la série des carbures, soit dans celles des alcools, aldéhydes, acétone, éthers, etc., on se heurte à des contradictions, à des écarts considérables entre l'observation et la théorie; on est conduit à des formules de constitution absolument inadmissibles.

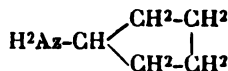
Mais c'est surtout dans la partie relative aux produits azotés que s'accumulent les hypothèses les plus invraisemblables, l'azote serait monoatomique dans sa molécule formée de deux atomes Az-Az, et sa chaleur de formation serait précisément la même que celle du peroxyde d'azote, auquel l'auteur attribue la constitution



L'azote serait pentatomique dans les méthylamines et heptatomique dans les iodures d'ammoniums quaternaires. M. Thomsen est conduit en outre à admettre des formules de constitution comme celles-ci :



Pyridine.



Pipéridine.

Le lecteur jugera, d'après M. Brühl, si de semblables théories peuvent avec quelque fondement élucider la constitution de la benzène, etc.

L. B.

Influence des liaisons doubles et annulaires sur les volumes moléculaires; A. HORSTMANN (*D. ch. G.*, t. 20, p. 766). — M. J.-W. Brühl a montré (*Lieb. Ann.*, t. 225, p. 1 et 65) que la réfraction moléculaire des carbures se trouve accrue d'une quantité constante par chaque double liaison, tandis que les liaisons annulaires sont sans influence. Une remarque analogue peut être faite sur les volumes moléculaires, ainsi qu'il ressort d'un travail de MM. Lossen et Zander (*Ibid.*, t. 225, p. 109), surtout si l'on a soin de comparer les volumes moléculaires non seulement à 0°, mais aux points d'ébullition, comme l'a proposé l'auteur lui-même (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1579; *Bull.*, t. 40, p. 309). L'auteur passe donc en revue, dans une série de tableaux, l'influence exercée par les différents genres de liaisons relativement aux volumes moléculaires.

Le premier tableau est relatif à une série de combinaisons aromatiques comparées avec le produit saturé correspondant (par

exemple *benzine* et *hexane*, *aniline* et *hexylamine*) ; chaque couple fournit pour le volume moléculaire de $4H^2$ 37 à 40,6 (moyenne 38) à 0°, et 42,4 à 47,4 (moyenne 44,9) à l'ébullition, soit respectivement pour H^2 , 9,5 et 11,2.

Le deuxième tableau renferme une série de carbures en C^8 : *octane*, *hydrure d'isoxylène*, *octine*, *isoxylène*, *styrène*, *phénylacétylène* ; ici, au contraire, les liaisons varient d'un terme à l'autre ; on trouve pour H^2 à 0° des nombres variant de 1,2 à 15,3, et à l'ébullition de 5,5 à 21,5.

Le troisième tableau envisage la rupture d'une liaison double (*pentane* et *amylène*, composés *propyliques* et *allyliques*) ; ici l'introduction de H^2 fait varier le volume moléculaire d'une quantité variant de 4,1 à 9,4 (moyenne 6,4) à 0°, et de 6,3 à 9,1 (moyenne 7,1) à l'ébullition.

Dans le quatrième tableau, on compare les *carbures aromatiques* avec leurs *hexahydrures* ; on trouve pour $3H^2$ de 21,1 à 23,8 à 0°, et de 23,9 à 25,1 à l'ébullition, soit respectivement en moyenne pour H^2 , 7,5 et 8,2. Les nombres s'accordent assez bien avec ceux du troisième tableau, ce qui vient à l'appui de l'hypothèse de Kekulé (rupture de trois liaisons doubles).

Comparons maintenant, dans le cinquième tableau, les *hexahydrures aromatiques* C^6H^{12} avec les *carbures saturés* correspondants C^6H^{2n+2} ; on trouve ici pour H^2 à 0° 15,3 à 16,9 (moyenne 16,2), et à l'ébullition 20,8 à 21,5 (moyenne 21,1). Ces nombres sont, comme on le voit, beaucoup plus forts que ceux des troisième et quatrième tableaux ; c'est qu'ici l'un des deux termes de comparaison est à chaîne annulaire, et l'autre à chaîne ouverte.

Le sixième tableau compare des produits isomères : d'une part, les *hexahydrures aromatiques* ; d'autre part, les *carbures éthyléniques*, soit C^6H^{12} , et aussi le *tétrahydrure de xylène* avec l'*octine*, soit C^8H^{14} . Ici, la seule *isomérisie* fait varier le volume moléculaire de 8,5 à 0°, et de 12,7 à l'ébullition ; ici encore on compare une chaîne annulaire avec une chaîne ouverte. On constate une semblable augmentation du volume moléculaire lors de la rupture d'une chaîne annulaire, lorsqu'on compare (7^e tableau) les termes suivants en C^{10} : *naphtaline*, *hexahydrure de naphtaline*, *cymène*, *décane*.

Le huitième tableau est relatif à des produits sulfurés : *thiophène* et *sulfure d'éthyle*, *méthylthiophène* et *sulphhydrate d'amyle* (rupture simultanée d'une liaison double et d'une chaîne fermée) ; les nombres trouvés sont d'accord avec ceux des quatrième et cinquième tableaux.

Le neuvième tableau est consacré aux *amines* et *nitriles* de la série grasse ; ici les faits semblent un peu plus compliqués. Les amines primaires ont un volume moléculaire sensiblement plus faible que les amines secondaires. Si, d'autre part, on compare une amine avec le nitrile correspondant, on trouve pour H^2 un nombre moindre que ceux du troisième tableau, soit 5,9 à 0°, et 3,6 à l'ébullition. On conçoit d'après cela que, dans les produits azotés, l'influence des liaisons annulaires sera encore plus visible que précédemment.

C'est ce qui résulte de l'examen du dixième tableau, relatif aux dérivés pyridiques : *pyridine*, *pipéridine*, *isoamylamine* ; (β) *picoline*, *pipécoline*, *triéthylamine* ; *propylpyridine*, *conicine*, *octylamine* ; *pyrrol* et *diéthylamine*. Pour passer de la base pyridique à son hexahydrure, il y a pour H^2 accroissement de volume de 4,8 à 6,5 ; tandis que, pour passer de celui-ci à la base saturée correspondante, il y a pour H^2 16,9 à 22,1. Du pyrrol à la diéthylamine isomérique, 32,6.

En résumé, les combinaisons non saturées à chaîne fermée ont un volume moléculaire sensiblement moindre que celles à chaîne ouverte et à liaisons multiples.

L'auteur compare ensuite ses résultats avec ceux qu'a obtenus M. J.-W. Brühl au sujet des réfractions moléculaires ; il justifie la marche suivie dans ce mémoire et dans les précédents. Il termine par des considérations sur le volume moléculaire vrai (déduction faite des volumes intermoléculaires), et pense que celui-ci a moins d'influence sur le volume moléculaire apparent que n'en a la configuration même de la molécule.

L. B.

Influence de la lumière dans l'action des halogènes sur les combinaisons aromatiques ; J. SCHRAMM (*D. ch. G.*, t. 19, p. 212). — *Mésitylène*. — Dans l'obscurité, le mésitylène se combine avec le chlore en donnant à la fois les trois dérivés chlorés dans le noyau (Fittig). Avec le brome, au contraire, les trois composés se forment nettement l'un après l'autre.

Lorsqu'on soumet une molécule de mésitylène et une de brome à l'action de la lumière solaire, il se forme une masse liquide. Cette dernière, par distillation fractionnée, ne donne que du mésitylène et du monobromomésitylène ; le reste se décompose en laissant un produit charbonneux. Ce monobromomésitylène mélangé avec une molécule de brome donne à la lumière solaire un bromomési-

tylène bromé qui se décompose à la distillation et ne se solidifie pas à -19° .

La potasse le transforme en alcool bromomésitylique, soluble dans l'éther de pétrole léger, fusible vers 66° . Cet alcool donne naissance à l'acide parabromomésitylénique lorsqu'on l'oxyde avec une solution très étendue de permanganate de potassium ; sa formule est $(\text{CH}^3)_{(3.5)}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{Br}_{(4)} \cdot \text{CH}^2\text{OH}_{(1)}$, et celle du composé bromé d'où il dérive $(\text{CH}^3)_{(3.5)}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{Br}_{(4)} \cdot \text{CH}^2\text{Br}_{(1)}$.

L'alcool parabromomésitylénique se décompose à la distillation en donnant, entre autres produits, du bromomésitylène et une aldéhyde bromée :



Le parabromomésitylène bromé, traité par une molécule de brome à chaud et sous l'effet de la lumière solaire, fournit un corps tribromé qui semble avoir pour constitution :



Il fond vers 121° , ce qui le distingue du composé isomérique décrit par M. Colson (*Bull.*, t. 41, p. 362).

Il résulte de ces faits que le mésitylène bromé $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^3 \cdot \text{CH}^2\text{Br}$ ne peut se préparer par l'influence directe de la lumière solaire.

PSEUDOCUMÈNE. — *Action du brome dans l'obscurité.* — Une molécule de pseudocumène et une de brome se combinent avec élimination d'acide bromhydrique et formation du composé monobromé $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br} \cdot (\text{CH}^3)^3$ fusible à 73° .

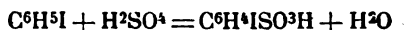
Ce dernier, traité par une nouvelle molécule de brome, se dissout à la longue et se convertit presque entièrement en dibromopseudocumène fusible à 61° et en tribromopseudocumène qui fond à 226° . Ce corps tribromé se prépare également par trois molécules de brome sur une de pseudocumène dans l'obscurité.

Action du brome à la lumière solaire. — Si la lumière est vive, il se forme rapidement un dérivé monobromé dans une des chaînes latérales ; à la lumière moins éclatante, on trouve en outre un composé bromé dans le noyau benzénique. Le premier est un liquide qui se détruit entièrement à la distillation. Traité par le brome, il se convertit en pseudocumène dibromé dans les chaînes latérales, fusible vers 97° .

A. B.

L'acide sulfurique envisagé comme véhicule de l'iode ; G. S. NEUMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 581). — MM. Körner et Paternò (*Gaz. ch. ital.* 1872, p. 448), ayant chauffé

de l'iodobenzine avec un excès d'acide sulfurique (en partie fumant, ont vu se former de l'acide para-iodobenzinesulfonique. L'auteur a repris cette réaction en chauffant plusieurs heures au bain-marie poids égaux d'iodobenzine et d'acide sulfurique concentré. Il se fait à la fois de l'acide iodobenzinesulfonique, de l'acide benzine-sulfonique et de la diiodobenzine :



On voit que l'acide sulfurique a servi à transporter une seconde molécule d'iode dans le noyau benzénique.

La partie solide, lavée et reprise par l'alcool, fournit la diiodobenzine en lamelles hexagonales fusibles à 129°, bouillant à 285°. Le liquide sulfurique, neutralisé par le carbonate de baryum, donne de l'iodobenzinesulfonate peu soluble et du benzinesulfonate plus soluble.

L'auteur, dans un mémoire ultérieur, étendra ses observations à la préparation d'autres produits iodés, comme les diiodo- et les triiodotoluènes, les diiodophénols.

L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Action du soufre sur l'ammoniaque et sur quelques bases métalliques en présence de l'eau; J.-B. SENDERENS (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 58). — Contrairement à l'assertion de Brünner, le soufre agit à froid sur une solution aqueuse ammoniacale de concentration ordinaire. Il se forme du polysulfure et de l'hyposulfite.

Les eaux de chaux et de baryte, chauffées en vase clos avec du soufre, donnent les mêmes réactions que les oxydes alcalins (*C. R.*, t. 98, p. 1051). A froid, on obtient un polysulfure et un hyposulfite.

L'oxyde d'argent et la litharge, chauffés en tubes scellés avec de l'eau et du soufre, se transforment en sulfure et sulfate.

Le minium, l'oxyde de mercure ou de cuivre au maximum, quoique insolubles dans l'eau, donnent la même réaction.

Dans tous les cas, il y a production de chaleur. Mais la réciproque n'est pas vraie; l'oxyde de zinc et l'oxyde de fer ne sont pas attaqués par le soufre, quoique le calcul montre qu'il y aurait également dégagement de chaleur.

P. A.

Chlorure de zinc ammoniacal; H. THOMS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 743). — Lorsqu'on sature à chaud par un courant de gaz ammoniac une solution concentrée de chlorure de zinc, jusqu'à redissolution du précipité, il se dépose par refroidissement des lamelles nacrées de $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{AzH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Mais si l'on évapore les eaux-mères de la préparation précédente, ou encore le liquide obtenu en traitant par l'ammoniaque aqueuse, jusqu'à redissolution du précipité, une solution étendue froide de chlorure de zinc, on voit se déposer des prismes rhombiques ayant pour formule $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{AzH}_3$, non encore décrits à la connaissance de l'auteur (1). Les mêmes cristaux prennent naissance lorsqu'on dissout à chaud dans une solution concentrée de sel ammoniac de l'hydrate zincique (ou même de l'oxyde) et qu'on évapore le liquide. Les cristaux sont insolubles dans l'eau froide; l'eau chaude les dédouble en ammoniaque et oxychlorure de zinc. Ils sont très solubles dans le sel ammoniac et l'eau ammoniacale.

On trouve souvent de beaux échantillons de ce produit engendrés spontanément dans les piles Leclanché.

La constitution du chlorure ammoniacal en question est exprimée par la formule $\text{Zn}(\text{Az} \cdot \text{H}^3\text{Cl})^2$ qui en fait le dichlorhydrate de la zincodiamine $\text{Zn}(\text{AzH}_3)^2$.

L. B.

Sur le sulfocyanate de bismuth; G. BENDER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 723). — Ce corps a été décrit par Meitzen-dorf (*Pogg. Ann.*, t. 56, p. 53) comme une poudre rouge amorphe; d'autre part, Zimmermann, répétant ces expériences, obtint un corps gris. La mort vint interrompre ses travaux, mais il laissa à l'auteur le soin de les poursuivre; voici les résultats de ces recherches :

Une solution moyennement concentrée d'acide sulfocyanique (densité : 1,025), obtenue en traitant par l'acide sulfhydrique du sulfocyanate de plomb en suspension dans l'eau, dissout lentement, mais abondamment à froid l'hydrate bismutheux, surtout si l'on a soin d'agiter fréquemment. Il se fait une solution rouge, restant limpide indéfiniment sans laisser déposer de sous-sel. Si l'on évapore au bain-marie, il se dépose des cristaux rouges et des flocons noirs : ces derniers sont du sulfure de bismuth, dont la proportion augmente avec la durée de l'évaporation. Le dépôt, repris par l'eau chaude, se décompose en sulfure de bismuth et soufre, tandis que

(1) Nous devons ajouter que ce produit a déjà été décrit et étudié par M. G. André [*Ann. chim. et phys.* (6), t. 3, p. 84 et 98]. (*N. de la R.*)

cette dernière liqueur filtrée abandonne par refroidissement des cristaux incolores renfermant du carbone, du soufre, de l'azote, mais non du bismuth; vu la faible quantité de ce produit, l'analyse n'a pu être faite.

Si l'on prend au contraire une solution très faible d'acide sulfocyanique (densité : 1,006) préparée en distillant du sulfocyanate de potassium avec de l'eau et de l'acide phosphorique, comme l'avait fait Meitzendorf, on remarque que l'attaque de l'oxyde de bismuth est très difficile, et la solution filtrée laisse déposer à la longue un sel basique, comme j'avait indiqué ce savant. Lorsqu'on évapore au bain-marie, on voit se former un dépôt amorphe rouge, sans flocons noirs; c'est ce corps que Meitzendorf avait pris pour du sulfocyanate de bismuth, car il renferme sensiblement la quantité de bismuth et de soufre que donnerait $\text{Bi}(\text{CAzS})^3$, mais la teneur en carbone est moindre, 7,5 au lieu de 9,38 0/0. Après que ce produit s'est déposé, si l'on filtre et si on laisse refroidir, il se dépose en vingt-quatre heures des agrégats d'assez gros cristaux orangés, parfois jaune d'ambre; l'analyse a conduit à la formule $\text{Bi}(\text{CAzS})^3$. D'après M. W. Muthmann, les cristaux orangés sont des prismes orthorhombiques ($e^1 mg^1$ avec de petites facettes b^2 à une extrémité seulement et macle suivant p); on a $a : b : c = 0,76134 : 1 : 0,28423$.

Les cristaux sont très altérables; ils se troublent spontanément à l'air; l'eau même froide les dédouble en un produit jaune amorphe et une solution rouge. Le sel sec se décompose aussi lentement à 80°. L'acide nitrique froid dissout le sel avec une coloration rouge, qui se décolore bientôt avec dégagement de gaz. L. B.

Sur la non-existence du persulfure de chrome Cr^2S^7 ; **G. BENDER** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 726). — M. Phipson (*Chem. news*, t. 4, p. 125) a annoncé que, lorsqu'on sursature par un courant d'acide sulfhydrique une solution ammoniacale de bichromate de potassium, il se fait au bout d'un certain temps un précipité brun de Cr^2S^7 ; la liqueur, après filtration, est brun rouge avec reflets verts et renferme sans doute des sulfochromates alcalins. Si l'on sature avec précaution celle-ci par l'acide chlorhydrique faible, on obtient un nouveau dépôt de Cr^2S^7 . M. Phipson a donné des analyses de ses deux précipités : l'accord avec la théorie est satisfaisant, et cependant il ajoute que ce sont des corps très altérables.

L'auteur a répété ces expériences un très grand nombre de fois dans les conditions les plus variées : on voit se faire d'abord des flocons jaunes, puis la liqueur brunit et il se dépose une matière,

tantôt vert grisâtre, tantôt jaune brunâtre ou chocolat foncé. Ces précipités, après lavage à l'eau et à l'alcool, ont été essorés sur une plaque poreuse et séchés dans le vide ou dans l'acide sulfhydrique, à diverses températures. Ils n'ont point cédé de soufre au sulfure de carbone. Traités par la soude, ils ont dégagé de 9 à 18 0/0 d'ammoniaque. Ils ont donné 27 à 33 0/0 de chrome et 29 à 33 0/0 de soufre (calculé pour Cr^3S^7 : 32,42 chrome; 67,58 soufre). On voit que M. Phipson a complètement méconnu la nature de ces précipités qui ne sont nullement une espèce définie, mais sans doute des mélanges d'hydrate chromique avec des sulfochromates.

On obtient les mêmes produits en ajoutant du sulfure d'ammonium récent à une solution de bichromate de potassium; le précipité est d'abord jaune, puis devient vert grisâtre, et enfin brunit par un excès de sulfure. Il se dépose aussi un peu de soufre.

L. B.

Action de quelques métalloïdes sur les azotates d'argent et de cuivre en dissolution; J.-B. SENDE-RENS (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 175). — Le nitrate d'argent en solution aqueuse se transforme en présence du soufre en sulfure et acides sulfurique et azotique. Mais cette réaction n'est complète à 100° que pour des solutions très étendues; à froid, elle est d'une extrême lenteur.

Le sélénium produit une réaction beaucoup plus rapide; il se fait du sélénure, des acides azotique et sélénieux. Le tellure donne lieu au même phénomène, avec plus de netteté encore.

Le nitrate de cuivre ne donne rien avec le soufre et le sélénium; avec le tellure et à chaud, la réduction est limitée.

À froid, le nitrate d'argent est réduit par le sélénium, le tellure et l'arsenic. Avec ce dernier corps, il se forme de l'acide arsénieux et de l'argent métallique, et non de l'arsénure comme le pense M. Descamps. Le phosphore rouge ne donne pas non plus de phosphure, mais bien le métal.

Le nitrate de cuivre, à froid, se transforme avec le phosphore rouge et l'arsenic en phosphure Cu^5Ph^4 et arsénure Cu^5As^4 .

Le chlore, le brome et l'iode transforment respectivement les solutions d'azotate d'argent en chlorure, bromure et iodure, et acides chlorique, hypobromeux et iodique.

P. A.

Action de quelques métaux sur le nitrate d'argent en dissolution étendue; J.-B. SENDERENS (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 504). — En solution très étendue, 20 grammes

par litre par exemple, le plomb ne précipite pas l'argent dans le rapport des équivalents, mais l'acide azotique lui-même est réduit par le métal précipitant, et, finalement, on observe qu'il s'est formé de l'azotite. Cette réduction de l'acide a lieu en même temps que la précipitation de l'argent. Le nitrate de plomb est réduit également par le plomb, mais avec une lenteur excessive; la réduction en présence d'argent est achevée en trois jours. Le zinc, le fer, le cadmium, l'étain, l'antimoine, l'aluminium, présentent des phénomènes analogues. Finalement pour un équivalent d'argent précipité, il s'est dissous trois équivalents de plomb, quatre équivalents de zinc (dégagement de protoxyde d'azote), deux équivalents d'aluminium (dégagement de bioxyde d'azote).

Ces expériences expliquent les erreurs qu'on a pu commettre en calculant les valeurs des équivalents des métaux par précipitation.

P. A.

Sur quelques combinaisons du bioxyde d'étain; A. DITTE (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 172). — L'acide sulfurique employé en excès dissout l'acide stannique et abandonne par concentration des cristaux $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{SO}_4\text{H}^2$. On peut, pour cette préparation, employer l'acide obtenu par le tétrachlorure d'étain et un alcali, l'acide stannique à l'état vitreux, l'acide métastannique, ou le bioxyde d'étain anhydre. La forme cristalline diffère suivant la concentration de la liqueur. L'eau dédouble ces cristaux.

Si l'acide sulfurique n'est pas employé en grand excès, la liqueur acide se prend en gelée par le refroidissement; on peut la faire cristalliser en ajoutant de l'éther anhydre. On obtient de fines aiguilles transparentes $\text{SnO}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}^2$, décomposables par l'eau.

L'acide sélénique donne également un composé $\text{SnO}_2 \cdot \text{SeO}_4\text{H}^2$.

P. A.

Étude sur les vanadates alcalins; A. DITTE (*C. R.* 1887, t. 104, p. 902, 1061 et 1168). — I. *Vanadates de potassium*. — 1° VO^3K . — Le vanadate neutre s'obtient en dissolvant dans l'eau équivalents égaux de potasse et d'acide vanadique, et évaporant dans le vide. On obtient ainsi des aiguilles très fines, agglomérées en petites sphères translucides. Elles ont pour composition $4\text{VO}^3\text{K}, 5\text{H}_2\text{O}$. L'eau-mère laisse déposer des aiguilles blanches, soyeuses et nacrées, ayant pour formule $\text{VO}^3\text{K}, 3\text{H}_2\text{O}$. S'il y a excès de potasse, les cristaux ont pour composition $\text{VO}^3\text{K}, 2\text{H}_2\text{O}$. Enfin, en traitant de même l'acide vanadique par le carbonate de potassium, on a le sel $2\text{VO}^3\text{K}, 3\text{H}_2\text{O}$. Tous ces hydrates perdent

leur eau par la chaleur, et le vanadate anhydre cristallise par le refroidissement en une masse blanche, nacréée, se dissolvant lentement dans l'eau.

2° $2V^2O^5, K^2O$. — L'hydrate $2V^2O^5, K^2O, 10H^2O$ s'obtient en saturant à 80° une solution de carbonate potassique par un excès d'acide vanadique. Ce sont des lames rouge orangé. Suivant la température à laquelle s'effectue la cristallisation, on peut avoir aussi l'hydrate $2V^2O^5, K^2O, 8H^2O$, d'une couleur plus rouge.

Si l'on sature la potasse d'acide vanadique en présence d'acide acétique et à 80°, on a par refroidissement le premier hydrate en belles lames transparentes et brillantes; si les cristaux se déposent à plus haute température, l'hydrate ne renferme que $3H^2O$; à l'ébullition, les cristaux sont anhydres $2V^2O^5, K^2O$.

3° $3V^2O^5, 2K^2O$. — Les eaux-mères des opérations précédentes laissent déposer des paillettes jaune orangé $3V^2O^5, 2K^2O, 6H^2O$.

4° $3V^2O^5, K^2O$. — En dissolvant dans la potasse l'acide vanadique en grand excès en présence d'acide acétique, on obtient une liqueur rouge qui laisse déposer à 70° de petits cristaux orangés de $3V^2O^5, K^2O, H^2O$. La liqueur filtrée et refroidie donne des cristaux transparents rouge grenat de $3V^2O^5, K^2O, 5H^2O$.

Tous ces hydrates perdent leur eau par la chaleur.

5° $V^2O^5, 2K^2O$. — Si on ajoute 2 molécules de potasse à 1 molécule d'acide vanadique, la liqueur laisse déposer, dans le vide, de beaux cristaux incolores de $V^2O^5, 2K^2O, 4H^2O$. Le sel anhydre est cristallin.

6° $V^2O^5, 3K^2O$. — Obtenu en employant 3 équivalents de potasse, ce sel est en gros cristaux incolores, cannelés, transparents et très déliquescents. Suivant la température de formation, il renferme 9 ou 12 molécules d'eau.

7° $V^2O^5, 4K^2O$. — En ajoutant un grand excès de potasse à l'acide vanadique, on a une liqueur qui ne cristallise pas; mais, en l'agitant avec l'alcool, on sépare une couche huileuse qui, refroidie énergiquement, se prend en masse; les cristaux essorés ont pour formule $V^2O^5, 4K^2O, 20H^2O$. Le sel anhydre fond difficilement.

II. *Vanadates de sodium*. — 1° VO^3Na . — Obtenu par le mélange de l'acide et de la base en proportions calculées, ce sel cristallise difficilement. On obtient pourtant, à la longue, des aiguilles transparentes $VO^3Na, 2H^2O$. Si on précipite et lave à l'alcool, le sel a pour composition $VO^3Na, 2,5H^2O$. On obtient également les sels $VO^3Na, 3H^2O$ et $VO^3Na, 4H^2O$ en traitant l'acide vanadique par le carbonate de sodium et lavant à l'alcool.

2° V^2O^5, Na^2O . — En dissolvant à refus l'acide vanadique dans

une solution bouillante de carbonate de sodium, on obtient $2V^2O^5, Na^2O, 5H^2O$, mais en petite quantité. Ce sel s'obtient plus facilement, mais avec $10H^2O$, si on ajoute de l'acide acétique.

3° $3V^2O^5, 2Na^2O$. — Ce composé renfermant $18H^2O$ est en tables hexagonales accompagnant les cristaux de la préparation précédente.

4° $3V^2O^5, Na^2O$. — Ce sel s'obtient en traitant la soude caustique à l'ébullition par l'acide vanadique. Il contient $3H^2O$.

Tous ces sels perdent leur eau par la chaleur.

5° $V^2O^5, 2Na^2O$. — Obtenu par l'action de 2 molécules de soude sur 1 d'acide, ce composé $V^2O^5, 2Na^2O, 18H^2O$ est en lames incolores, très brillantes, et sous la forme d'un hexagone régulier. Il perd toute son eau par la chaleur. En traitant la liqueur concentrée par l'alcool, on a un autre hydrate $V^2O^5, 2Na^2O, 8H^2O$.

6° $V^2O^5, 3Na^2O, 26H^2O$. — Prend naissance par le mélange de la base et de l'acide en proportions calculées.

7° $V^2O^5, 4Na^2O, 30H^2O$. — Ce sel renferme la plus grande quantité de soude qui puisse se combiner à l'acide vanadique. On l'obtient facilement en traitant l'acide par un grand excès de soude. Si la cristallisation se fait à chaud, le sel renferme $26H^2O$. Ces deux hydrates se transforment par la chaleur en un sel anhydre infusible.

III. Les *vanadates de lithium* se forment par les procédés analogues. L'auteur décrit :

$VO^3Li, 2H^2O$ et VO^3Li ;

$2V^2O^5, Li^2O, 12H^2O$ et $8H^2O$;

$3V^2O^5, 2Li^2O, 16H^2O$ et le sel anhydre;

$V^2O^5, 2Li^2O, 6H^2O$ et le sel anhydre;

$V^2O^5, 3Li^2O, 6H^2O$;

$V^2O^5, 4Li^2O, H^2O$, ou $14H^2O$ et le sel anhydre.

P. A.

**Sur un phosphate de silice hydraté; P. HAUTE-
FEUILLE et J. MARGOTTET.** (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 56).

— A haute température, un mélange d'acide phosphorique et de silice donne un phosphate cristallisé anhydre (t. 40, p. 286). Si, au contraire, on chauffe pendant huit jours à 125° seulement une dissolution de silice dans l'acide phosphorique, il se produit des concrétions sphériques, qui, projetées sur une plaque de porcelaine dégourdie et placées dans l'air sec, se dépouillent de l'excès d'acide phosphorique et présentent les caractères d'un corps pur. Cet hydrate $Ph^2O^5, SiO^2, 2H^2O$ se décompose rapidement au contact de l'air humide. Il se dissout intégralement dans l'eau à 0° , mais à la

température ordinaire l'eau le décompose avec dépôt de silice gélatineuse. Les cristaux, noyés dans l'acide sulfurique, peuvent être examinés au microscope polarisant : on peut constater qu'ils sont formés de zones concentriques résultant de l'agglomération de cristaux prismatiques dont les axes sont orientés vers le centre de chaque sphère.

P. A.

Sur le benzoate de manganèse; K. SEUBERT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 791). — Ce sel est décrit comme formant des aiguilles limpides, inaltérables à l'air, solubles dans 20 parties d'eau froide, bien plus solubles à chaud, peu solubles dans l'alcool, renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation. Par l'évaporation spontanée à froid d'une solution mixte de benzoate de sodium et de sulfate de manganèse, l'auteur a obtenu de grands prismes (longueur 3^{mm}, largeur 6^{mm}, épaisseur 1^{mm},5), très tendres et flexibles, clivables à la façon du gypse, souvent groupés. Leur couleur est le rouge aurore vif; les lamelles montrent deux axes optiques. L'analyse conduit à la formule $Mn(C^7H^5O^2)^2 + 4H^2O$. Le sel ne s'effleurit à l'air que très lentement; chauffé au bain-marie, il perd 3 molécules d'eau. A 16°, 100 parties d'eau dissolvent 6,55 parties de sel à 4H²O.

L. B.

Sur la préparation de l'acide chlorostannique; K. SEUBERT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 793). — Ce corps a été récemment préparé pour la première fois par M. R. Engel (*Compt. rend.*, t. 103, p. 213) en saturant de gaz chlorhydrique le chlorure stannique hydraté cristallisé $SnCl^4 + 5H^2O$; il se dépose des lamelles de $H^2SnCl^6 + 6H^2O$, correspondant à l'acide chloroplattinique H^2PtCl^6 .

Lors de la publication de la note de M. Engel, l'auteur travaillait la même question en commun avec M. Schürmann; voici comment il était arrivé à se procurer commodément de notables quantités d'acide chlorostannique. A 100 parties de chlorure stannique anhydre, on ajoute 62 parties d'acide chlorhydrique pur, de densité 1,166; la liqueur s'échauffe et dégage du gaz chlorhydrique. Après refroidissement, on fait passer dans celle-ci un courant de gaz chlorhydrique sec (environ 8 parties); le tout se prend bientôt en masse cristalline, presque sans interposition d'eau-mère. L'analyse du produit, faite avec les précautions convenables, a montré que les cristaux sont de l'acide chlorostannique $H^2SnCl^6 + 6H^2O$. Point de fusion, 19°,2.

L. B.

Sur l'acide bromostannique ; K. SEUBERT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 794). — L'auteur a cherché à préparer l'acide bromostannique $\text{H}^2\text{SnBr}^6 + 9\text{H}^2\text{O}$ correspondant à l'acide bromoplatinique obtenu par M. Topsøe, en suivant la même marche que pour l'acide chlorostannique (voir la note précédente). A 100 parties de bromure stannique fondu, on ajoute 74,1 parties d'acide bromhydrique à 50 0/0; la liqueur s'échauffe, se colore en jaune ambré et se transforme bientôt en une masse cristalline, formée d'aiguilles jaunes, avec très peu d'eau-mère interposée; lorsque le dépôt est très lent, les cristaux forment des lamelles rhomboïdales, vraisemblablement anorthiques. Le produit est fusible à 47°; à l'air, il se montre très déliquescent et dégage de l'acide bromhydrique. Ce fait rend les pesées pour les analyses très difficiles; l'auteur est conduit à la formule $\text{H}^2\text{SnBr}^6 + 7\text{H}^2\text{O}$, qu'il a déduite de quatre analyses; il n'ose cependant affirmer que ce degré d'hydratation est absolument exact; peut-être le véritable chiffre est-il $9\text{H}^2\text{O}$.

Le *bromostannate de sodium* $\text{Na}^2\text{SnBr}^6 + 6\text{H}^2\text{O}$, non encore décrit, correspond aux chlorostannate et chloroplatinate et s'obtient en neutralisant l'acide par le carbonate de sodium et laissant évaporer spontanément. Aiguilles jaunes, très solubles dans l'eau, mais non déliquescentes, efflorescentes à l'air sec. Chauffé, dès 90° il perd de l'eau et du bromure stannique. Lors de la préparation, on l'obtient souvent mélangé de bromure de sodium. Conservé quelque temps dans un flacon, il s'altère spontanément en se résolvant en ses éléments.

L. B.

Note complémentaire sur l'acide bromostannique ; K. SEUBERT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1163). — L'auteur s'empresse de faire savoir que MM. Preis et Rayman ont déjà préparé l'acide bromostannique en fines aiguilles incolores $\text{H}^2\text{SnBr}^6 + 8\text{H}^2\text{O}$ (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 323, p. 329), ainsi que plusieurs de ses sels. Celui de sodium offrait la composition indiquée par l'auteur (voir la note précédente).

L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Préparation de l'acétylène ; de FORCRAND (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 696). — L'expérience et les déterminations calorimétriques montrent que la plus forte proportion d'acétylène et

la plus petite quantité d'éthylène bromé se forment en traitant le bromure d'éthylène par l'isobutylate de potassium sec. Les autres alcoolates donnent une proportion beaucoup plus grande d'éthylène bromé.

Il y a donc là un moyen facile de préparer à froid de l'acétylène pur. On dissout 2 grammes de potassium dans 20 à 25 grammes d'alcool isobutylique, on chasse l'excès d'alcool à 200° dans un courant d'hydrogène.

La masse solide tapisse les parois du tube à essai, on le remplit de mercure et on le redresse sur la cuve à mercure. En introduisant un peu de bromure d'éthylène, la réaction commence immédiatement. Avec 2 grammes de potassium, on obtient de 500 à 600 centimètres cubes de gaz. On enlève les impuretés (dibromure d'éthylène, éthylène bromé, alcool isobutylique), en ajoutant 1 centimètre cube d'alcool à 200 centimètres cubes de gaz, répétant trois fois l'opération, et absorbant finalement les vapeurs d'alcool par la potasse solide, ou par l'acide sulfurique. On a ainsi 160 centimètres cubes d'acétylène.

P. A.

Action de la chaleur sur l'heptène; Ad. RENARD (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 574). — En passant dans un tube de fer de 1 mètre de longueur, chauffé au rouge visible seulement dans l'obscurité, l'heptène C^7H^{12} se transforme principalement en hydrogène et toluène, avec un peu de benzine et de petites quantités de deux hydrocarbures, homologues inférieurs de l'heptène, le pentène C^5H^8 et l'hexène C^6H^{10} .

Le pentène bout à 30-35°. Il est attaqué par les acides minéraux et par l'oxygène.

L'hexène bout à 70-73°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. L'oxygène, le brome l'attaquent. En solution étherée, il donne avec le brome un produit d'addition $C^6H^{10}Br^2$ fort instable. Il se polymérise au contact de l'acide sulfurique en se transformant en dihexène $C^{12}H^{20}$, liquide incolore, inaltérable à l'air, bouillant à 210-215°.

En résumé, 1 litre d'heptène donne 37 litres d'hydrogène, 200 centimètres cubes de toluène, 20 centimètres cubes de benzine, 20 centimètres cubes de pentène, 100 centimètres cubes d'hexène et 100 centimètres cubes d'hydrocarbures bouillant au-dessus de 115°.

P. A.

Sur une nouvelle classe de ferro- et de ferrieyanures; J.-A. MULLER (*C. R.* 1887, t. 104, p. 992). — M. J. Ortlieb et M. Schützenberger avaient déjà observé que, si

on précipite par fraction le cyanure jaune obtenu par le procédé Ortlieb et Muller (t. 41, p. 449) ou provenant de l'épuration du gaz, le dernier précipité donné par le chlorure ferrique est violet.

Ce précipité n'avait pas été obtenu en quantité suffisante pour en faire une étude complète.

L'auteur a pu en trouver la constitution.

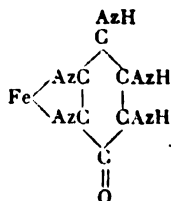
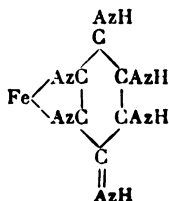
Ce précipité violet fut transformé en sel potassique par le carbonate de potasse, et débarrassé de cyanure jaune par l'alcool.

Le nouveau sel de potassium est soit en écailles minces, soit en tablettes rectangulaires. Il est très soluble dans l'eau (148 0/0 à 18°). Sa solution donne des précipités colorés avec les sels métalliques. L'analyse lui assigne la formule $\text{FeC}^6\text{Az}^5\text{OK}^3 + 3,5\text{H}^2\text{O}$. Chauffé entre 300 et 400°, il perd 8,33 0/0 d'oxyde de carbone pur (théorie 8,47) et il reste du cyanure ordinaire jaune et du cyanure de fer. Sa constitution serait donc $\text{Fe}(\text{CO})(\text{CAz})^5\text{K}^3$. C'est un *carbonylferrocyanure de potassium*. Sous l'action du chlore, on obtient un liquide jaune, donnant avec le sulfate ferreux un précipité bleu, un peu violacé. Ce sel, réduit par l'amalgame de sodium, se transforme en un mélange de cyanoferrure ordinaire et de carbonylferrocyanure.

Il y aurait donc aussi un carbonylferricyanure (1). P. A.

Sur les propionates métalliques; Ad. RENARD (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 913). — Les propionates d'*aluminium*, d'*ammonium*, de *cadmium*, sont incristallisables. A 100°, le sel aluminique donne un précipité renfermant $(\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2)^4\text{O}.\text{Al}^2$. Les sels de *baryum*, de *calcium*, renferment H^2O qu'ils perdent à 100 ou 110°. Ils sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Le propionate de *strontium*, qui présente la même solubilité, renferme $6\text{H}^2\text{O}$, en perd trois dans l'air sec, fond à 100° dans son eau de cristallisation et devient anhydre.

(1) M. Friedel fait remarquer que la découverte de ces corps confirme la formule proposée par lui pour les ferrocyanures, formule hexagonale. Dans le carbonylferrocyanure, un groupe AzH serait remplacé par O :



P. A.

Le propionate de *chrome* est une masse amorphe violet foncé $(C^3H^5O^2)^4O.Cr^2$.

Les propionates de *lithium*, de *magnésium*, de *potassium*, de *sodium* et de *zinc* renferment H^2O et sont très solubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. Le potassium donne un sel acide.

Le propionate de *cobalt* est couleur lie de vin. Il renferme $3H^2O$. La solution, rouge à froid, devient bleue à chaud. Il est soluble dans l'alcool.

Le sel de *nickel* renferme $2H^2O$.

Le *cuivre* et le *plomb* donnent un sel neutre et un sel basique $(C^3H^5O^2)^2R.RO$. Les sels de cuivre contiennent H^2O .

Le *fer*, traité par l'acide propionique bouillant, donne un sel ferreux, cristallisable et très oxydable. Le sel ferrique est une masse dure, décomposable par la chaleur.

Le propionate *mercureux* $(C^3H^5O^2)^2Hg^2$ est peu soluble. L'eau bouillante le décompose en mercure et sel mercurique.

Le propionate *mercurique* est anhydre et fond à 110° . P. A.

Sur la préparation des isobutylamines, des propylamines et des iso-amylamines; H. MALBOT (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 63, 228, 366 et 998). — I. Reimer, en préparant les isobutylamines par le bromure d'isobutyle et l'ammoniaque en solution alcoolique, a obtenu fort peu de triisobutylamine (*Bull.*, t. 14, p. 395). En général, on a remarqué que les amines tertiaires se formaient en moindre quantité que les autres.

Pourtant en chauffant, non plus le bromure, mais le chlorure d'isobutyle avec de l'ammoniaque dissoute soit dans l'eau, soit dans l'alcool isobutylique, l'amine tertiaire se forme en assez grande quantité.

Il faut avoir soin d'employer le chlorure et l'ammoniaque en proportions équimoléculaires.

En solution aqueuse on obtient 1 partie d'amine primaire, 4 parties d'amine secondaire, 5 parties d'amine tertiaire.

II. Pour séparer ces bases, on peut, après une séparation grossière par la distillation, suivre la marche suivante : la portion riche en mono-isobutylamine est transformée en diisobutyloxamide $(COOAzHC^4H^9)^2$ en versant de l'éther oxalique dans une dissolution aqueuse des bases ; on sépare facilement les deux éthers oxamiques liquides qui peuvent se former en même temps. Pour la portion riche en diisobutylamine, on opère ainsi : Le mélange de bases anhydres est projeté dans la quantité théorique d'éther oxalique. Il se forme un mélange d'éthers oxamiques, avec les bases

primaires et secondaires, et la triisobutylamine est séparée par distillation. Pour séparer les deux premières bases, on saponifie leurs éthers par un lait de chaux : le mono-isobutyloxamate est beaucoup moins soluble.

Diisobutyloxamide $\begin{array}{c} \text{COOAz}(\text{C}^4\text{H}^9)\text{H} \\ | \\ \text{COOAz}(\text{C}^4\text{H}^9)\text{H} \end{array}$ — Longues aiguilles très brillantes, onctueuses au toucher, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, fusibles à 167°.

Mono-isobutyloxamate de calcium. — L'éther correspondant s'obtient, comme on l'a vu, en traitant les bases anhydres par l'éther oxalique. On saponifie l'éther oxamique $\begin{array}{c} \text{COAz}(\text{C}^4\text{H}^9)\text{H} \\ | \\ \text{COOC}^2\text{H}_5 \end{array}$ par un lait de chaux.

On obtient par concentration un sel anhydre $(\begin{array}{c} \text{COAz}(\text{C}^4\text{H}^9)\text{H} \\ | \\ \text{COO} \end{array})^2 \text{Ca}$. En reprenant par l'alcool, on a des cristaux en fines aiguilles très nettes.

Le *diisobutyloxamate de calcium* cristallise en longues aiguilles flexibles et soyeuses beaucoup plus solubles. Il est également anhydre.

III. *Chlorhydrate de diisobutylamine* $\text{Az}(\text{C}^4\text{H}^9)_2\text{H} \cdot \text{HCl}$. — Ce sel s'obtient facilement, même en partant d'un mélange contenant de la triisobutylamine. Il est en lames transparentes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'alcool isobutylique, encore moins dans l'éther. Il se sublime dès 240°. Traité par le chlorure de platine, il donne peu à peu un sel double en longs prismes cannelés rouge sombre.

Chloroplatinate de triisobutylamine $\text{PtCl}_4 \cdot 2[(\text{AzC}^4\text{H}^9)_3\text{HCl}]$. — La triisobutylamine se combine très lentement à l'acide chlorhydrique, même concentré. Finalement, à la faveur d'une agitation énergique, la combinaison se produit; on évapore à consistance sirupeuse et on ajoute une solution concentrée de chlorure de platine. Il se forme immédiatement un précipité de prismes orangés. L'eau-mère laisse déposer lentement de grands cristaux à facettes très brillantes, à teinte de rubis. Ces deux dépôts donnent les mêmes nombres à l'analyse.

IV. En appliquant la même méthode à la préparation des pyramines et des iso-amylamines, c'est-à-dire en faisant réagir les chlorures organiques et l'ammoniaque en proportions moléculaires, on arrive également à obtenir du premier coup une forte proportion d'amines secondaire et tertiaire.

A cet effet, on chauffe le mélange en vases clos à 140-165°

pendant douze heures. On continue à chauffer jusqu'à ce que la couche inférieure n'augmente plus et que le sel ammoniac grimpé dans la couche supérieure.

La couche aqueuse inférieure ne renferme guère que de l'ammoniaque et son chlorure, avec très peu d'amine primaire. La couche supérieure renferme les amines secondaire et tertiaire à l'état libre et l'excès de l'éther chlorhydrique.

La proportion d'amine primaire est d'autant plus faible que le poids moléculaire du radical alcoolique est plus élevé : 1/5 pour les propylamines, 1/10 pour les isobutylamines, encore moindre pour les iso-amylamines.

P. A.

Sur l'alcool éthylique bichloré $\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{OH}$; **M. de LACRE** (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 1184). — On ne connaissait jusqu'à présent comme dérivés chlorés de l'alcool que $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{OH}$ et $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{OH}$. Le terme intermédiaire peut se préparer en réduisant à froid l'aldéhyde dichlorée par le zincéthyle en solution étherée. Il se forme d'abord un composé zincique qu'on décompose par l'eau.

L'alcool bichloré $\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ est un liquide incolore, visqueux, d'une odeur *sui generis*, incristallisable, bouillant à 146° , $D = 1,145$.

Peu soluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Il réduit l'azotate d'argent ammoniacal. L'acide azotique l'oxyde à chaud et le transforme en acide dichloracétique.

Son éther chlorhydrique $\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ bout à $114\text{-}115^\circ$.

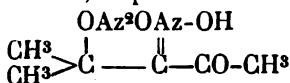
L'éther $\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{Br}$ bout à 138° .

L'éther nitrique, obtenu par l'action de l'acide nitrosulfurique, bout à $155\text{-}156^\circ$.

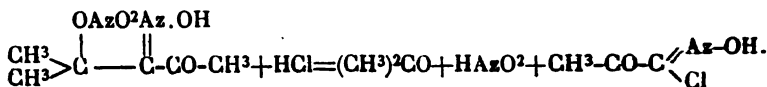
L'éther acétique bout à $166\text{-}168^\circ$.

P. A.

Action de l'acide nitreux sur l'acétone ; **T. SANDMEYER** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 639). — Si l'on dirige dans de l'acétone refroidie un courant d'anhydride nitreux, le liquide se colore en bleu. En ne refroidissant pas, la coloration bleue disparaît, l'acétone s'échauffe, et par addition d'eau il se précipite une huile. Il est préférable d'employer de l'acide nitreux liquide et de le mélanger à l'acétone. La température doit, autant que possible, se maintenir à 30° . L'huile obtenue par précipitation avec l'eau semble, d'après ses réactions, être du nitrate d'isonitrosodiacétone



En le chauffant avec de l'acide chlorhydrique, on obtient un peu d'acide cyanhydrique, de l'acétone et de l'isonitrosochloracétone :



E.

Sur les éthers octyliques des acides mono-, di- et trichloracétiques; G. GEHRING (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 1000). — *Monochloracétate d'octyle* $\text{C}^8\text{H}^8\text{ClO}^2$, C^8H^{17} . — C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur éthérée et piquante. Il bout à 234° et se mêle en toutes proportions à l'alcool et à l'éther. $D=0,9904$.

On l'obtient en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange de l'alcool et de l'acide. On chauffe ensuite trente heures jusqu'à 170°.

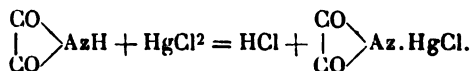
Dichloracétate d'octyle $\text{C}^8\text{HCl}^2\text{O}^2$, C^8H^{17} . — On chauffe trente heures jusqu'à 170° un mélange de dichloracétate de potassium et d'alcool octylique saturé de gaz chlorhydrique.

L'éther est un liquide plus léger que l'eau, bouillant à 244°.

Trichloracétate d'octyle CCl^3O^2 , C^8H^{17} . — Obtenu par un procédé analogue au premier décrit, c'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, plus léger que l'eau, et bouillant à 260°. P. A.

Sur l'imide oxalique; H. OST et A. MENTE (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3228). — Lorsqu'on chauffe à 140° l'oxalate acide d'ammonium, 1 molécule d'eau se dégage et il se forme l'acide oxamique COOH.COAzH^2 . Ce dernier est traité par du perchlore et de l'oxychlorure de phosphore vers 90°; on reprend la masse par l'eau froide; on chauffe à 40° et on filtre. On dissout dans l'eau à 60° la partie insoluble; cette dernière portion renferme l'*imide oxalique*. On la purifie par de l'eau contenant une petite quantité d'ammoniaque.

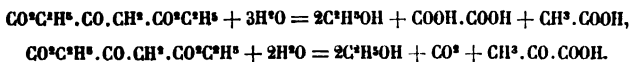
Chauffée avec de l'eau, l'imide oxalique se convertit en oxamide et acide oxalique. Une solution concentrée d'ammoniaque la dissout en la transformant en oxamide. Le chlorure mercurique donne avec une solution d'oxalimide la réaction :



A. B.

Sur l'éther oxalacétique ; W. WISLICENUS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3225). — On ajoute du sodium à une solution d'éther oxalique dans l'éther absolu et on verse goutte à goutte de l'éther acétique. Il se dégage de l'hydrogène et il se forme un précipité. Au bout de douze heures on filtre, on lave la partie solide avec de l'éther absolu, on la sèche sur l'acide sulfurique. C'est un composé sodé dont la formule est $C^3H^{11}O^5Na$. Traité par l'acide sulfurique étendu, il se convertit en éther oxalacétique ($C^3H^5O^3C.CO.CH^3.CO^2C^2H^5$). Cet éther est un liquide huileux que la chaleur décompose. Le chlorure de fer colore en rouge sombre sa solution alcoolique.

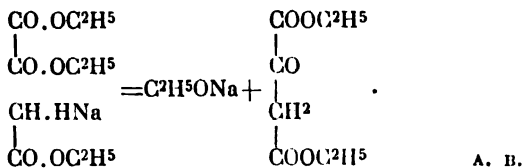
L'eau de baryte ou les alcalis étendus décomposent cet éther en acides acétique et oxalique. L'acide sulfurique étendu le dédouble en alcool, gaz carbonique et acide pyruvique :



La saponification de l'éther oxalacétique est assez difficile ; elle donne entre autres produits un peu d'acide oxalique et un produit mono-éthylrique.

L'éther oxalacétique se combine avec la phénylhydrazine. Ce dérivé, chauffé avec de l'eau et saponifié par la potasse, fournit un dérivé analogue à la méthoxyquinizine que M. Knorr a obtenu en traitant à chaud par l'alcool l'éther phénylhydrazine-acétylacétique.

Quant à la formation de l'éther sodoxalacétique, elle s'explique de la façon suivante : l'éther sodacétique qui se forme se trouve en présence d'un excès d'éther oxalique, et la réaction s'accomplit d'après l'équation :



Combinaisons du glycérate de soude avec les alcools mono-atomiques ; de FORCHAND (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 291). — *Glycérate de soude méthylique*



On ajoute à une dissolution concentrée de méthylate de soude dans l'alcool méthylique la quantité correspondante de glycérine ; au bout de quelques minutes, la liqueur se prend en une masse d'ai-

guilles cristallines que l'on essore sur de la porcelaine. Ces cristaux, chauffés à 120° dans l'hydrogène, perdent leur alcool méthylique et laissent le glycérate sodique $C^3H^7NaO^3$.

On obtient des composés analogues, se décomposant de la même façon, avec les alcools éthylique, propylique, isobutylique et amylique.

P. A.

Sur le glycérate de potasse ; de FORCRAND (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 116). — Comme on ne peut dissoudre le potassium dans la glycérine anhydre, on procède comme il suit : 92 grammes de glycérine anhydre sont ajoutés à une dissolution concentrée de $39^{\text{r}},1$ de potassium dans l'alcool éthylique anhydre. Après refroidissement, on sépare par le filtre les cristaux formés, et on les étale sur une plaque de porcelaine, dans l'air sec. Les cristaux ont pour formule $C^3H^7KO^3, C^3H^6O$. Ils peuvent avoir un centimètre de longueur et paraissent orthorhombiques ou clinorhombiques. Ces cristaux sont très altérables. Chauffés à 120° dans un courant d'hydrogène, ils perdent leur alcool et donnent le glycérate $C^3H^7KO^3$. Cette perte d'alcool se fait lentement à froid au voisinage de l'acide sulfurique.

P. A.

Combinaisons du glycérate de potasse avec les alcools mono-atomiques ; de FORCRAND (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 361). — Le glycérate de potasse se prépare, comme celui de soude, au moyen du glycérate méthylique $C^3H^7KO^3, CH^4O$, chauffé à 120° dans l'hydrogène. On peut préparer également le glycérate éthylique, propylique, amylique, isobutylique.

L'étude thermique de tous ces composés montre que les alcools $C^xH^{2x} + ^2O$ se combinent aux glycérates alcalins pour donner des composés $C^3H^7MO + A$, M pouvant être K ou Na, A pouvant être $CH^4O, C^2H^6O, C^3H^8O, C^3H^{10}O$. Le dégagement de chaleur produit par l'addition de la molécule d'alcool est d'autant plus petit que le poids moléculaire de l'alcool est plus grand ; pour le même alcool, il décroît lorsque le poids atomique du métal augmente.

P. A.

Sur le trichlorure de l'acide chlorisobutyrique tertiaire et sur l'éther de l'acétonechloroforme ; C. WILLGERODT et F. DÜRR (*D. ch. G.*, t. 30, p. 539). — En faisant agir au bain-marie le pentachlorure de phosphore sur l'acétonechloroforme solide, on obtient le trichlorure de l'acide chlorisobutyrique et de l'éther acétonechloroforme. On ajoute de

l'eau au produit de la réaction et on soumet à la distillation fractionnée l'huile qui s'est séparée, après l'avoir desséchée sur du chlorure de calcium. La portion passant à la distillation jusqu'à 160° renferme l'éther, tandis que la partie distillant à 160-170° renferme le trichlorure qu'on purifie facilement en le faisant cristalliser dans de l'éther et le soumettant à la sublimation

L'éther acétonchloroforme $C^8H^{12}Cl^6O$ ou $O[C(CH_3)^2(CCl_3)]^3$ se présente sous la forme d'un liquide bouillant vers 156° et provoquant le larmolement. Il distille avec la vapeur d'eau et n'est décomposé qu'à une température élevée.

Le trichlorure de l'acide chlorisobutyrique tertiaire



est un corps solide, d'une odeur forte, fusible et distillable à peu près à la même température, soit vers 167°. Il distille facilement avec la vapeur d'eau, sans décomposition.

P. R.

Sur les caractères de l'huile d'olive; A. LEVALLOIS (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 371). — Des échantillons divers d'huiles d'olive, d'une pureté absolue, ont été essayés à la station agronomique de Nice et ont présenté les caractères suivants :

La densité à 15° n'a varié que de 0,9167 à 0,9177 et ce dernier nombre est exceptionnel. Les autres huiles, sauf celle de sésame qui se différencie facilement, ont des densités notablement plus fortes.

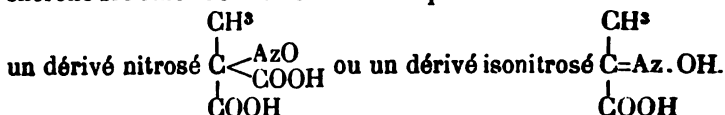
Le réactif Cailletet (acide azotique chargé de vapeurs nitreuses) a donné une coloration verte, tirant quelquefois sur le jaune. La réaction d'Andoynaud (action de l'acide azotosulfurique et de l'éther sur l'huile chargée de bichromate de potassium) a le plus souvent donné une franche coloration verte.

Action du brome. — 5 grammes d'huile sont pesés dans un tube à essai de 15 centimètres de longueur et de 15 millimètres de diamètre. On ajoute 10 centimètres cubes d'une solution au cinquième de potasse dans l'alcool à 93°. On fait bouillir un quart d'heure au bain-marie et on ajoute de l'alcool pour avoir 50 centimètres cubes. On prend 5 centimètres cubes de la solution que l'on met dans un tube pouvant être bouché par un bouchon de verre, on acidifie à l'acide chlorhydrique, et on verse goutte à goutte une solution titrée de brome dans l'eau, aussi concentrée que possible. On agite fortement après chaque addition, et on s'arrête quand le liquide a pris une teinte jaune persistante. Le titre de la solution de brome se prend avec 10 centimètres cubes d'une solution au $\frac{1}{100}$ d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique.

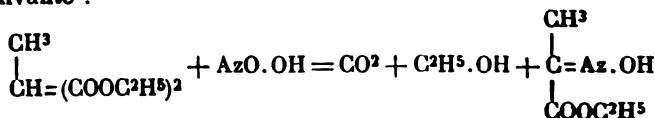
Cette méthode donne des résultats constants. Pour chaque gramme d'huile d'olives, il faut de 0^{sr},512 à 0^{sr},522 de brome. Les autres huiles, sauf l'huile d'arachide, absorbent beaucoup plus de brome. Mais l'huile d'arachide se reconnaît à ce que la solution de son savon dans 50 centimètres cubes d'alcool se prend en masse par le refroidissement.

P. A.

Contribution à l'étude des dérivés isonitrosés ;
H. BERGREEN (*D. ch. G.*, t. 20, p. 531). — L'auteur a cherché si l'éther de l'acide isosuccinique donne avec l'acide nitreux



Le produit obtenu fond à 94°. Il possède la composition centésimale et les caractères de l'isonitrosodérivé. La réaction est donc la suivante :



E.

Oxydation, par le permanganate de potassium, de l'ortho-éthyltoluène et des dérivés benzéniques à deux chaînes latérales dans la position ortho ;
Ad. CLAUS et E. PIESZCEK (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3083). — L'oxydation par le permanganate de potassium de l'orthodiéthylbenzine et de l'ortho-éthylpropylbenzine ne se fait pas d'une manière identique à celle de l'orthoxylène. La présence de plusieurs atomes de carbone dans l'une des chaînes latérales semble modifier les résultats ; dans ce cas, il ne se formerait que de l'acide phtalique. Mais si l'oxydation est très lente, on trouve de l'acide téréphtalique qui proviendrait d'une action secondaire.

L'ortho-éthyltoluène, traité par le brome, donne un dérivé bromé qui bout à 221°. Chauffé avec AzO³H en tubes scellés à 200°, ce corps monobromé, dont la formule doit être C⁶H³.CH³₍₁₎.C²H⁵.Br₍₄₎, s'oxyde et fournit un acide C⁶H³(CH³)₍₁₎.(CO²H)₍₃₎.Br₍₄₎ fusible à 118°, différent de celui de M. Jacobsen.

L'acide sulfurique de Nordhausen transforme l'ortho-éthyltoluène en deux acides sulfonés α et β donnant des sels bien définis.

A. B.

Action de l'anhydride sulfureux sur la benzine ; C.-E. COLBY et C.-S.-M. LOUGHLIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 195). — Quand on traite la benzine par l'anhydride sulfurique, il se forme de la diphénylsulfone. MM. Friedel et Crafts ont obtenu, en faisant réagir l'anhydride sulfureux en présence du chlorure d'aluminium, le corps $C^6H^5.SO.OH$. Les auteurs ont répété cette préparation, et ont obtenu en grande quantité de l'oxysulfure de diphényle $C^6H^5-SO-C^6H^5$, fondant à $70-71^\circ$. Par oxydation au moyen du permanganate, il donne de la diphénylsulfone. En employant $SOCl_2$, au lieu de SO_2 , on obtient le même produit.

Il est intéressant de constater que ce corps complète la série



Nitration de l'oxysulfure de diphényle. — Cette opération est difficile, car l'acide nitrique agit comme oxydant. Il se forme simultanément du dinitrosulfobenzide, du dinitro-oxysulfure de diphényle, et un troisième produit non étudié. E.

Action de la phénylhydrazine sur les lactones ; W. WISLICENUS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 401). — La phénylhydrazine donne avec les lactones, non pas un produit de condensation comme les aldéhydes et les acétones, mais un produit d'addition. Les expériences ont porté sur le phthalide et la valérolactone. Les substances obtenues sont décomposées par la potasse aqueuse à chaud avec régénération de la phénylhydrazine et de la lactone. L'acide sulfurique et le perchlorure de fer provoquent une coloration violette.

Cette catégorie de corps ne peut donc en aucune façon induire en erreur, lorsqu'on emploiera la méthode de E. Fischer pour déterminer les fonctions acétoniques ou aldéhydiques d'une substance. E.

Mono- et ditolylamines dérivées des trois crésols isomères ; V. MERZ et P. MULLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 544). — Lorsqu'on chauffe en tube scellé à une température de $300-310^\circ$, pendant quarante heures, le paracrésol avec trois fois son poids de bromure de zinc ammoniacal et son poids de bromure d'ammonium, on obtient un mélange de paratoluidine et de *di*-*p*-tolylamine. On arrive au même résultat, tout au moins qualitativement, en remplaçant les bromures par les chlorures et en chauffant à $330-340^\circ$.

La di-p.-tolylamine cristallise dans l'alcool en longues aiguilles blanches, fusibles à 79°, et distille à 320-321°.

Le paracrésol n'est pas complètement transformé dans cette réaction, et c'est la ditolylamine qui se forme comme produit principal.

Avec l'orthocrésol, la réaction se passe de la même manière. La di-o.-tolylamine qui prend naissance est une huile légèrement jaunâtre, ne se concrétant pas par le froid et distillant à 305-306°.

La di-p.-tolylamine a été préparée autrefois par Girard, de Laire et Chapoteaut (*Bull.*, t. 7, p. 368), qui avaient trouvé 355-360° comme point d'ébullition, et la di-o.-tolylamine par Girard et Willm (*Bull.*, t. 23, p. 48). La première de ces bases donne, avec l'acide nitrique concentré, une coloration jaunâtre, tandis que la solution étendue de la seconde dans l'acide sulfurique donne, par addition d'acide nitrique, une coloration qui passe successivement du jaune au vert, puis au rouge brun.

Le métacrésol se comporte de même que ses isomères, et la di-m.-tolylamine obtenue se présente sous la forme d'une huile épaisse, qui ne se concrète pas à -12° et distille à 321-324°. Kossak, qui l'a préparée précédemment, donnait comme point d'ébullition 319-320°.

La di-m.-tolylamine, dissoute dans l'acide sulfurique concentré, donne, par addition d'acide nitrique, une coloration jaune qui devient vert bleuâtre si l'on ajoute une plus grande quantité d'acide nitrique.

F. R.

Sur l'éther de l'acide nitrobenzylmalonique;
E. LELLMANN et Ch. SCHLEICH (*D. ch. G.*, t. 20, p. 434). — *Action du chlorure de benzyle paranitré sur le dérivé sodique de l'éther malonique.* — On obtient le produit $AzO^2.C^6H^4.CH^2 > C < \begin{matrix} COOC^2H^5 \\ COOC^2H^5 \end{matrix}$. La saponification ne réussit ni avec les alcalis, ni avec l'acide chlorhydrique concentré. L'éther fond à 170°. En même temps que ce produit dinitré, il se forme une très petite quantité du dérivé mononitrobenzyle $AzO^2.C^6H^4.CH^2 > C < \begin{matrix} COOC^2H^5 \\ H \end{matrix}$, fusible à 63°. La potasse aqueuse saponifie ce dernier corps avec une grande facilité.

En réduisant l'éther dinitrobenzylé par le chlorure stanneux, et en décomposant le sel double par H^2S , on obtient $(C^6H^4.AzH^2.CH^2)_2=C=(COOC^2H^5)_2$. Le chlorhydrate fond à 230°, la base libre à 60°.

Action du chlorure de benzyle paranitré sur le dérivé sodique de l'éther éthylique de l'acide éthylmalonique. — En opérant comme précédemment, on obtient $\text{AzO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CH}^2 > \text{C} < \begin{matrix} \text{COOC}^2\text{H}^5 \\ \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{matrix}$. Traité par les alcalis, cet éther se saponifie, perd de l'acide carbonique, et se transforme en acide nitrobenzyléthylacétique ($\text{AzO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CH}^2$)(C^2H^5).CH.COOH.

Action du chlorure de benzyle orthonitré sur le dérivé sodique de l'éther malonique. — On n'obtient que le dérivé dinitrobenzylé. Les alcalis ne le saponifient pas. Il fond à 97°.

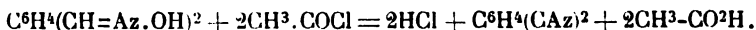
Action du chlorure de benzyle orthonitré sur l'éther sodo-éthylmalonique (C^2H^5)(Na)C=(COOC²H⁵). — On n'a pas isolé le produit nitré obtenu, mais en réduisant par le zinc et l'acide acétique, on a obtenu un corps fondant à 114°, qui est très probablement le β -éthylhydrocarbostyrile β -éthylcarboxylé.

L'éther dinitrobenzylé donne par réduction un produit de condensation analogue. E.

Réactions de quelques dialdéhydes et acétones;

F. MÜNCHMEYER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 507). — **Action de l'hydroxylamine sur l'isophthalaldéhyde.** — On ajoute à 1 molécule d'aldéhyde une solution aqueuse de 3 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et 3 molécules de soude; il se forme des feuillets brillants, fondant à 211-212°, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}=\text{Az} \cdot \text{OH})^2$.

En traitant par $\text{CH}^3 \cdot \text{COCl}$, on obtient



La téréphthalaldéhyde ne donne pas cette réaction.

Hydroxylamine et orthophthalaldéhyde. — Le produit obtenu fond à 215°.

Les β -dinitro et β -diamidobenzophénone, la p-amido-acétophénone se combinent à l'hydroxylamine et à la phénylhydrazine; la tétraméthyldiamidobenzophénone à l'hydroxylamine seulement. C'est, jusqu'à présent, le seul exemple d'une acétone ne réagissant pas sur la phénylhydrazine. E.

Sur quelques dérivés de l'acide phénylméthyl-acrylique et de l'acide phénylisobutyrique; L. EDELEANO (*I. ch. G.*, t. 20, p. 616). D'après l'auteur, dans la synthèse des acides aromatiques au moyen des aldéhydes aromatiques et des anhydrides des acides gras, la condensation porterait sur le carbone le plus voisin du carboxyle, comme l'admet Fittig.

Préparation de l'acide phénylméthylacrylique. — La méthode de Conrad et Bischof donne les meilleurs résultats. On chauffe à 130°, pendant trente heures, en vase ouvert, de l'aldéhyde benzoïque, de l'anhydride propionique, et de l'acétate de sodium sec. On obtient 75 0/0 de la quantité théorique de $C^6H^5.CH : C(CH^3)-COOH$.

Cet acide, réduit par l'amalgame de sodium, donne l'acide phénylisobutyrique.

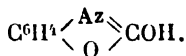
Phénylisopropylamine $C^6H^5CH^2CH(CH^3)AzH^2$. — S'obtient en chauffant pendant cinq à six heures, en tube scellé, le sel ammoniacal de l'acide phénylisobutyrique. L'amide ainsi obtenue, $C^6H^5.CH^2.CH(CH^3)COAzH^2$ cristallise en aiguilles fusibles à 109°. On la transforme en amine en la traitant successivement par le brome et la potasse caustique.

Nitration de l'acide phénylméthylacrylique. — Il est avantageux de nitrer l'éther méthylique plutôt que l'acide libre. On obtient un corps fondant à 208°, qui, par oxydation avec le permanganate, fournit de l'acide paranitrobenzoïque : c'est donc l'acide paranitro-phénylméthylacrylique.

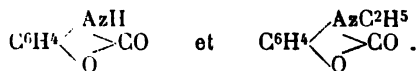
Il se forme également une petite quantité du dérivé ortho.

E.

Éthers carboniques ; G. BENDER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2950). — Sandmeyer attribue à l'oxyméthénylamidophénol la constitution suivante :



Il obtient ce dérivé en chauffant légèrement, avec de l'acide chlorhydrique, l'éther $C^6H^4 \begin{array}{c} \swarrow Az \\ \searrow O \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} COC^2H^5$. L'auteur attribue à ces corps les formules



Sandmeyer a trouvé un éther isomérique ; de sorte que les deux formes peuvent exister et que dans maintes réactions on passe de l'une à l'autre. Mais on ne saurait encore dire laquelle des deux convient à l'éther en question.

A. B.

Sur les acides aldéhydophénoxyacétiques isomériques ; Th. ELKAN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3041). — Acide *p*.-aldéhydophénoxyacétique $C^6H^4(CHO)_{(1)}(OCH^2.CO OH)_{(4)}$. — On chauffe au bain-marie dans une capsule d'argent de l'acide

monochloracétique et de l'aldéhyde paroxybenzoïque en proportions équivalentes. On y ajoute de la soude jusqu'à ce que la réaction soit alcaline. Quand le tout se prend en une masse solide, on y verse un peu d'acide monochloracétique sans détruire l'alcalinité du mélange, on reprend par l'eau et on évapore à sec. Ensuite on dissout dans l'eau chaude, on laisse refroidir et on précipite, par l'acide chlorhydrique, l'acide aldéhydique. Ce dernier est isolé, dissous dans l'eau bouillante, et traité par le carbonate de calcium qui le transforme en sel de calcium soluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique isole l'acide p.-aldéhydophénoxyacétique qui fond à 198° et présente toutes les propriétés des aldéhydes, mais ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Il est soluble dans la plupart des dissolvants, surtout dans l'acide acétique cristallisable. Son sel de baryum est insoluble.

L'eau de brome donne dans une solution d'acide p.-aldéhydophénoxyacétique un précipité blanc. C'est l'acide précédent monobromé, fusible à 185°.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution alcoolique de cet acide p.-aldéhydique, on obtient l'éther éthylique qui se décompose vers 100°.

Acide m.-aldéhydophénoxyacétique $C^6H^4(CHO)_{(1)}(OCH^3.COOH)_{(3)}$.

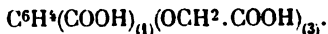
— On l'obtient comme l'acide para. Il fond à 148°. Son sel de baryum est beaucoup plus soluble. L'eau de brome le convertit également en un acide monobromé, fusible à 154°. L'éther m.-aldéhydophénoxyéthylacétique, préparé par la méthode indiquée plus haut, commence à fondre vers 120°.

Les oxydants transforment ces deux acides aldéhydiques en acides dicarboniques correspondants :

Acide phénoxyacétique-p.-carbonique

$C^6H^4(COOH)_{(1)}(OCH^3.COOH)_{(4)}$.

L'acide p.-aldéhydophénoxyacétique pur et parfaitement sec est très stable. S'il est humide, il s'oxyde lentement à l'air. Cette oxydation est très rapide lorsqu'elle a lieu en présence du permanganate de potassium, dans une solution alcaline très étendue sous l'action d'une douce chaleur. On filtre pour séparer l'hydrate de manganèse et on traite par l'acide chlorhydrique, qui met en liberté l'acide phénoxyacétique-p.-carbonique. Ce dernier fond à 278°. Il se dissout principalement dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable.

Acide phénoxyacétique-m.-carbonique

Il se prépare de la même façon que l'acide para, et se comporte comme lui. Il fond à 208°.

On les analyse tous deux au moyen de leurs sels neutres d'argent.

L'acide p.-aldéhydophénoxyacétique donne avec la *phénylhydrazine* un corps $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}=\text{Az}^2\text{H}-\text{C}^6\text{H}^5)_{(1)}(\text{OCH}^2-\text{COOH})_{(1)}$ fusible à 159°. L'acide méta fournit un composé analogue fusible à 140°.

Ces acides aldéhydiques possèdent la propriété de se condenser avec les dérivés de l'acide cinnamique en présence de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique. On chauffe le mélange pendant cinq heures; on reprend par l'eau et on ajoute de la soude, puis on précipite par l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions il se forme avec l'acide p.-aldéhydophénoxyacétique de l'*acide phénoxyacétique-p.-acrylique* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})_{(1)}(\text{OCH}^2.\text{COOH})_{(1)}$, fusible à 225°, et avec l'acide méta, de l'*acide phénoxyacétique-m.-acrylique* qui fond à 219°.

Ces deux composés, appelés encore acides *para* et *métacoumaroxyacétique*, offrent sensiblement les mêmes réactions. Leurs sels d'argent, de cuivre, de plomb, sont peu solubles. L'eau de brome forme avec chacun d'eux un produit d'addition bromé.

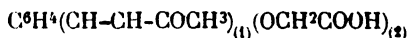
En versant peu à peu de l'aldéhyde dans une solution aqueuse d'acide o.-aldéhydophénoxyacétique, saturé par de la soude très étendue, il se forme de l'*acide o.-acrylaldéhydophénoxyacétique* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO})_{(1)}(\text{OCH}^2.\text{COOH})_{(2)}$. On le sépare en versant dans le mélange de l'acide sulfurique. Il fond à 153°.

L'acide *méta* correspondant cristallise avec 1 molécule d'eau.

L'acide *para*, obtenu dans les mêmes conditions, fond à 182°.

Ces trois acides présentent toutes les propriétés des aldéhydes.

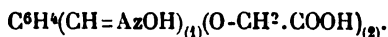
On obtient également des produits de condensation avec les acétones et les acides aldéhydophénoxyacétiques en présence de la soude. On procède de la même façon.

L'acide phénoxyacétique-o.-acrylméthylacétone

fond à 108°. Le dérivé *méta* est anhydre et fond à 122°; le dérivé *para* vers 177°.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine réagit sur l'o.-aldéhydophénoxyacétate de sodium en présence du carbonate de sodium. Le

mélange est dissous dans l'eau ; on le laisse reposer vingt-quatre heures ; on le traite par l'acide sulfurique et on reprend par l'éther. Ce dernier s'empare d'un corps fusible à 138° qui est de l'acide *o*-aldoximephénoxyacétique



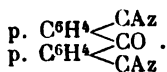
Le dérivé *mé*ta correspondant fond à 145° ; le *para* à 168°.

Ces trois nouveaux acides forment des sels bien définis. Tous trois donnent un précipité vert sale avec la liqueur de Fehling.

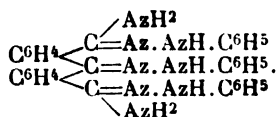
A. B.

Sur les acides aromatiques cyanurés isomères et sur les combinaisons des nitriles avec la phénylhydrazine ; W. BRÖMME (*D. ch. G.*, t. 30, p. 521).

— Le sel de calcium de l'acide métacyanobenzoïque fournit par la distillation sèche du benzonitrile et du métadicyanure de benzine, tandis que le sel de calcium de l'acide paracyanobenzoïque dans les mêmes conditions fournit du benzonitrile et une acétone, la *paradicyanobenzophénone*



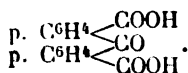
Cette acétone fond à 204°, 5. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et dans une grande quantité d'eau. On l'a combinée, pour la caractériser, à la phénylhydrazine et on a trouvé qu'elle se combinait à 3 molécules de phénylhydrazine pour former un composé fusible à 212°, représenté par la formule



Cette substance, soumise à la sublimation, donne l'acétone fusible à 204°, 5.

L'auteur a essayé également de combiner le benzonitrile avec la phénylhydrazine, et il a obtenu une combinaison solide sur laquelle il reviendra plus tard.

Acide benzophénoneparadicarbonique



Cet acide s'obtient facilement en traitant l'acétone ci-dessus par la potasse alcoolique ; il ressemble beaucoup à l'acide téré-

la masse est maintenue alcaline et on ajoute de l'eau à mesure phtalique et se sublime à une température élevée. Son éther méthylique fond à 138° et cristallise en longues aiguilles, tandis que l'éther méthylique de l'acide téréphtalique fond à 140° et cristallise en prismes.

F. R.

Sur l'acide métacyanobenzoïque; W. BRÖNNE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 524). — Cet acide a été préparé par Traugott Sandmeyer (*Bull.*, t. 45, p. 808) en partant de l'acide amidobenzoïque correspondant; l'auteur s'est proposé d'en étudier les divers dérivés et en décrit dans cette notice les sels d'argent, de baryum, de calcium et de zinc, ainsi que les éthers méthylique et éthylique.

Lorsqu'on chauffe l'acide métacyanobenzoïque avec du salpêtre et de l'acide sulfurique concentré, on obtient de l'acide isophtalique.

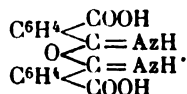
L'amidoxime de l'acide cyanobenzoïque m. $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C \equiv AzH^2 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$

s'obtient facilement en faisant digérer au bain-marie une solution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine avec une solution de carbonate de sodium et une molécule d'acide cyanobenzoïque. L'amidoxime ainsi obtenue fond à 198° en se décomposant partiellement.

En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution ammoniacale de l'acide cyanobenzoïque, l'auteur a obtenu une combinaison renfermant 1 molécule H^2S pour 2 molécules de l'acide; ce nouvel acide fond à 199° et donne par réduction un acide fusible au-dessus de 300° et se sublimant sans décomposition.

Enfin, en introduisant de l'acide métacyanobenzoïque mélangé à de la benzine dans de l'acide sulfurique fumant, abandonnant le mélange pendant vingt-quatre heures et le faisant couler avec précaution dans de l'eau, on obtient un précipité brun, cristallisable dans l'alcool et qui n'est autre qu'une combinaison de 2 molécules d'acide métacyanobenzoïque avec une molécule d'eau.

Cet acide aurait pour formule



F. R.

Sur l'acide vanillinoxycétique; Th. ELKAN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3054). — On chauffe au bain-marie dans une capsule d'argent de la vanilline, de l'acide monochloracétique et de la potasse en solution. L'opération doit durer quatre heures;

qu'elle s'évapore. Il se produit dans ces conditions de l'acide

vanillinoxyacétique $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{CHO}^{(4)} \\ \text{OCH}^3_{(3)} \\ \text{OCH}^3\text{CO}^2\text{H}_{(1)} \end{cases}$. Si l'on prolongeait l'ac-

tion, il se formerait un acide dicarbonique.

Le corps ainsi obtenu possède toutes les propriétés des aldéhydes, excepté celle de réduire la liqueur de Fehling. Il est soluble dans les dissolvants. Ses sels sont bien caractérisés; pour l'analyse, on emploie son sel d'argent.

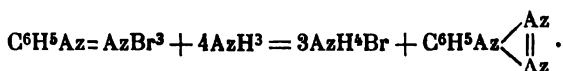
L'oxydation le convertit en acide dicarbonique correspondant,

qui est l'acide vanillique-oxyacétique $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{COOH}^{(4)} \\ \text{OCH}^3_{(3)} \\ \text{OCH}^3\text{COOH}_{(1)} \end{cases}$.

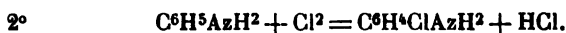
Il se forme dans la préparation de l'acide vanillinoxyacétique ou en traitant ce dernier corps par le permanganate de potassium. Il fond à 256°.

A. B.

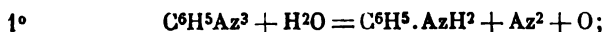
Nouvelles recherches sur les dérivés diazoïques; P. GRIESS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 313). — Le perbromure de diazobenzol, traité par l'ammoniaque, donne la *diazobenzolimide*



Si l'on chauffe la diazobenzolimide au réfrigérant ascendant avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme un mélange de chlorhydrate d'ortho- et de parachloraniline. La réaction s'accomplit en deux phases :

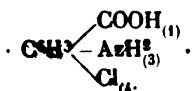


L'acide sulfurique concentré attaque la diazobenzolimide d'une manière explosive; aussi doit-on l'étendre de son volume d'eau et chauffer le mélange. On obtient du para-amidophénol :

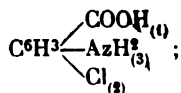


L'imide, acide métadiazobenzoïque $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{Az}^3 \end{smallmatrix}$, est transformée par l'acide chlorhydrique en deux acides chloramidobenzoïques que l'on sépare facilement, grâce à leur différence de solubilité dans l'eau. Celui qui est le moins soluble fond à 212°; il

distille sans décomposition ; sa formule déjà établie est :

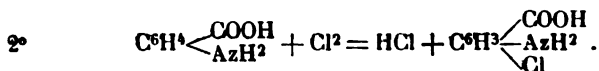
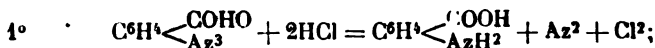


L'autre fond à 186° et est ainsi constitué :



puisque les trois autres isomères sont connus.

Ces deux acides prennent naissance en deux phases :

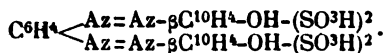
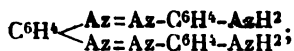


Chauffés longtemps un peu au-dessus de leur point de fusion, ils changent de nature en prenant une coloration bleu indigo.

Le chlorhydrate de *métaphénylènediamine* en solution très étendue est mélangé avec du nitrite de sodium. On y verse peu à peu de l'acide chlorhydrique d'une densité de 1,15 en agitant fortement. Quand la masse devient jaune foncé, la réaction est terminée. Il s'est formé du chlorure de dimétadisazobenzol dont on peut isoler les sels d'or et de platine



Ces sels sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils détonent sous l'action de la chaleur. Chauffés avec de la soude sèche, ils donnent de la métadichlorobenzine. Ils se combinent avec les amines et les phénols en donnant des composés comme

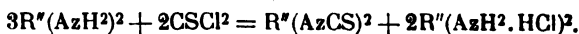


La *paraphénylènediamine* donne aussi une combinaison diazoïque dont on peut isoler le sel de platine. C'est un corps solide, jaune, capable de détoner.

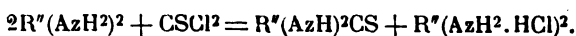
A. B.

Sur les essences de moutarde des radicaux aromatiques bivalents ; O. BILLETER et A. STEINER
(D. ch. G., t. 30, p. 228). — Les diamines aromatiques primaires,

traitées par un excès de sulfochlorure de carbone, fournissent la réaction suivante :



Pour les dérivés méta et para, la réaction marche dans le sens indiqué, mais avec les orthodiamines on n'obtient que 10 0/0 de la quantité théorique. Il se forme dans ce cas principalement de la monothio-urée :



Il est avantageux de faire réagir l'amine en solution aqueuse, et d'extraire la base formée au moyen du chloroforme.

Pour séparer les essences de moutarde des thio-urées, on distille le chloroforme; le résidu est repris par le pétrole qui ne dissout que l'essence de moutarde. Ces produits donnent toutes les réactions caractéristiques de cette catégorie de corps.

Les auteurs ont préparé les dérivés des phénylène- et toluylène-diamines.

E.

Nouveau mode de formation des azines; O.-N. WITT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 571). — La préparation des représentants les plus simples de la classe des azines était jusqu'ici fort difficile; c'est ce qui a engagé l'auteur à chercher une méthode de préparation permettant de les produire en quantité. Il a trouvé que les matières colorantes azoïques, produites au moyen des bases secondaires dérivées de la β -naphthylamine, sont facilement décomposées par l'ébullition avec les acides étendus, et que le liquide jaunâtre qui en résulte renferme l'amine, qui a servi à la formation de la couleur azoïque sous forme de combinaison diazoïque, et une azine correspondant à la base secondaire employée.

C'est ainsi, par exemple, que la matière colorante formée par l'action de l'acide diazobenzolmonosulfonique sur la phényl- β -naphthylamine se décompose quantitativement en acide sulfanilique et naphthophénazine.

La naphthophénazine se présente sous la forme de cristaux couleur citron, fusibles à 142°,5 et se sublimant vers 200° en longues aiguilles. Elle est facilement soluble dans la benzine à chaud, difficilement soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur rouge brun, qui devient jaune lorsqu'on étend la solution et laisse finalement déposer la base.

La naphthophénazine forme avec les acides des sels qui se décomposent plus ou moins rapidement sous l'influence de l'eau.

L'auteur a comparé l'azine en question avec celle qu'on obtient d'après les méthodes connues précédemment, et les a trouvées identiques.

F. R.

Sur les tolunaphtazines isomères et le noir pour laine; O.-N. WITT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 577). — La théorie prévoit quatre α - β -tolunaphtazines, dont deux dérivent de la seule 1.3.4. orthotoluyldenediamine connue jusqu'à présent.

L'auteur en a obtenu une troisième d'après sa nouvelle méthode.

Il a d'abord préparé dans ce but la paratolyl- β -naphtylamine en chauffant pendant huit heures à 200° le chlorhydrate de paratoluidine avec du β -naphthol. La paratolynaphtylamine cristallise en feuillets blancs fusibles à 104°; cette base a été ensuite transformée en combinaison azoïque par l'action de l'acide diazobenzolsulfonique; cette combinaison, traitée par l'acide chlorhydrique, donne une azine cristallisable dans l'alcool en feuillets jaune citron. Elle possède la formule $C^{14}H^8Az^2O^4$, fond à 169°, et donne avec les acides des sels bien cristallisés.

Décomposition du noir pour laine. — On trouve depuis quelques temps dans le commerce sous le nom de « *noir pour laine* » une matière colorante brevetée, qui résulte de l'action de l'acide diazobenzoldisulfonique sur la paratolyl- β -naphtylamine. Cette matière colorante renfermant deux groupes azo, il a paru intéressant à l'auteur d'examiner comment elle se décompose sous l'influence des acides.

Le noir pour laine se dissout facilement dans l'eau bouillante avec une couleur violet bleu. Les acides précipitent de sa solution l'acide colorant sous forme de flocons noirs. Décomposé par l'acide sulfurique, il donne une solution jaune rouge foncé dans laquelle la lessive de soude précipite une azine qui a été reconnue complètement identique à la tolunaphtazine qui vient d'être décrite. La solution filtrée de l'azine laisse déposer, par addition d'acide chlorhydrique, de l'acide amido-azobenzoldisulfonique.

Dans la décomposition du noir pour laine, un des groupes azo résiste donc à l'action des acides.

Les composés para-amido-azoïques ne sont pas attaqués par les acides, tandis que les composés ortho-amido-azoïques le sont.

F. R.

Le Gérant : G. MASSON.

U.C. BERKELEY LIBRARIES



C036525441

538

